



Universidade de Aveiro Departamento de Biologia

Ano 2012

**Ana Rita Dinis de
Figueiredo**

**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DA RIA DE
AVEIRO E DISPERSÃO DO MERCÚRIO**



**Ana Rita Dinis de
Figueiredo**

**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DA RIA DE
AVEIRO E DISPERSÃO DO MERCÚRIO**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biologia Aplicada, Ramo de Toxicologia e Ecotoxicologia, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Raposo Morgado, Professor Associado com agregação do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

o júri
Presidente

Prof. Doutor João António de Almeida Seródio
Professor Auxiliar do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Fernando Manuel Raposo Morgado
Professor Associado com Agregação do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor Luís Miguel Russo Vieira
Investigador de Pós- Doutoramento do Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental

agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador por todo o apoio, pois sem ele nunca teria chegado a esta fase.

Quero agradecer a todos os que me ajudaram no laboratório e fora dele. Sem os meus colegas e amigos, não teria rido tanto nem levado as coisas com calma.

Por último, mas os mais importantes, quero agradecer aos meus pais por todo o apoio incondicional, por aturarem todas as minhas fases menos boas e terem sempre algo de bom a dizer. Por me terem ajudado a levantar, quando caí, por serem meus pais. Obrigada

palavras-chave

Biogeoquímica, Nutrientes, Clorofila *a*, Mercúrio, Ecossistema estuarino, Ria de Aveiro

resumo

A qualidade de águas costeiras depende das propriedades de materiais em suspensão que medeiam a produção primária, os ciclos biogeoquímicos e por fim a sustentabilidade do ecossistema. Foi realizada uma caracterização biogeoquímica sazonal de modo a obter-se informações acerca da relação entre a hidrodinâmica, o ciclo do carbono e as comunidades biológicas, em locais estrategicamente escolhidos representando as principais áreas do estuário. Parâmetros físico-químicos, nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila *a* foram analisados durante um ciclo anual para tentar compreender os processos que afectam a distribuição e o ciclo das partículas, poluentes, nutrientes e organismos no ecossistema, tentando enquadrar os aspectos biológicos e hidrodinâmicos. Foram realizadas amostragens sazonais em 4 pontos de colheita e efectuadas leituras de parâmetros físico-químicos, e calculados os valores de clorofila *a*, fosfatos, nitratos, nitritos e sulfatos. Para verificar a influência destes parâmetros na concentração e dispersão de contaminantes, Carbono Orgânico Particulado (POC), matéria orgânica, SPM, granulometria de sedimento e Hg foram analisados. Os parâmetros físico-químicos não mostraram diferenças significativas tendo em conta os valores normais para zonas temperadas. Os valores de Clorofila *a* mostram diferenças significativas entre locais, no Outono todos os locais são significativamente diferentes. Nas outras estações, Barra/Vagueira e Porto de Aveiro são também diferentes ($p < 0,005$). Para os nutrientes, todas as comparações são estatisticamente diferentes ($p < 0,005$). Na matéria orgânica, verifica-se que Porto de Aveiro é diferente significativamente de todos no Inverno ($p < 0,005$). Vagueira é diferente de Porto de Aveiro e Barra no Verão e Barra e Cais do Bico são diferentes dos outros no Outono. Os valores de Hg no SPM são apenas diferentes estatisticamente no Outono. Na água, Barra e Vagueira são diferentes das outras na Primavera e Outono, Barra é diferente das outras no Inverno ($p < 0,005$). No sedimento, Barra foi estatisticamente diferente dos outros no Outono, e nas outras estações todos os locais são diferentes ($p < 0,005$). Na parte fina, Verão e Primavera são estatisticamente diferentes de Outono e Inverno. No Inverno, Verão e Outono todos os locais são estatisticamente diferentes ($p < 0,005$). Os estudos de caracterização biogeoquímica dos ecossistemas estuarinos revestem-se de grande importância para a análise de qualidade da água e dispersão de contaminantes. A sazonalidade mostra ser um factor importante para alteração dos equilíbrios existentes nestes ecossistemas.

keywords

Biogeochemistry, Nutrients, Chlorophyll *a*, Mercury, Estuarine ecosystem, Aveiro lagoon

abstract

Coastal waters quality depends on the properties of suspended materials (suspended particles, suspended organic matter), that mediates primary production, biogeochemical cycles and in the end the sustainability of the ecosystem. A biogeochemical characterization was made in order to obtain information about the relation between hydrodynamics, the carbon cycle and biological communities, on strategically chosen sites that represent the main areas from the estuary. Physical parameters, inorganic dissolved nutrients, chlorophyll *a* were analyzed throughout an annual cycle to try to understand the processes that affect the distribution and particles cycles, pollutants, nutrients and organisms in this estuarine ecosystem, and trying to fit hydrodynamics and biological aspects. Seasonal samplings at 4 sites were made and physical parameters were read, pH, salinity, temperature, conductivity, DO, and chl *a*, sulfates, nitrates, nitrites and phosphates were calculated. Second, to see the influence of these parameters on concentration and dispersion of contaminants, POC, organic matter, SPM, sediments size and Hg were analyzed. Physical parameters did not show any significant differences concerning the normal values on temperate areas. Chl *a* showed significant differences between sites, values on autumn were significantly different on all sites ($p < 0,005$). On summer, spring and winter, Barra/Vagueira, and Porto de Aveiro/Vagueira were different ($p < 0,005$). On summer and spring Cais do Bico/Vagueira were also different ($p < 0,005$). Considering nutrients, values showed that for all comparisons significant differences were obtained ($p < 0,005$). The results of organic matter showed that Porto de Aveiro is significantly different from the other sites on winter ($p < 0,005$), Vagueira is different from Porto de Aveiro e Barra on summer and Barra and Cais do Bico are significant different from each other the other sites on autumn. Hg values on SPM showed that only on autumn there were significant differences. On the water column Barra and Vagueira showed significant differences between the other sites on spring and autumn, Barra was different from the other sites on winter ($p < 0,005$). On the sand part of the sediment, Hg Barra was significant different from the other sites on autumn ($p < 0,005$), all sites showed significant differences on the other seasons. On the fine part of the sediment, Hg showed that summer and spring were significant different from autumn and winter ($p < 0,005$). On autumn, summer and winter, all sites were statistically different ($p < 0,005$). Cais do Bico e Vagueira were significantly different between each other and the other sites on spring

Índice

Índice.....	i
Índice de tabelas e figuras	iii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Estuários	3
1.1.1. Definição de estuário	3
1.1.2. Classificação.....	4
1.1.3. Dinâmica dos estuários.....	8
1.1.4. Parâmetros hidrogeoquímicas	9
1.1.5. Os nutrientes: ciclos do nitrogénio e do fósforo	12
1.1.6. O ciclo do carbono	14
1.1.7. Poluição em estuários.....	15
1.2. Trabalhos realizados na Ria de Aveiro	19
1.3. Hipóteses a testar.....	21
1.4. Objectivos gerais	21
1.4.1. Objectivos específicos	21
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
2.1. Área de estudo	25
2.1.1. Estratégia de amostragem	25
2.1.2. Locais de estudo.....	26
2.2. Recolha de amostras.....	27
2.2.1 Amostragem de Água	28
2.2.2 Amostragem de Sedimento.....	28
2.3. Tratamento laboratorial das amostras.....	28
2.3.1. Análise de Clorofila a	28
2.3.2. Análise de Nutrientes	29
2.3.3. Determinação da granulometria.....	29
2.3.4. Análise Carbono Orgânico Particulado	30
2.3.5. Análise da Matéria Particulada em Suspensão (SPM)	31
2.3.6. Cálculo da Matéria orgânica	31

ÍNDICE

2.3.7. Determinação do Mercúrio Total.....	31
2.4. Tratamento estatístico	32
3.RESULTADOS	35
3.1. Parâmetros físico químicos.....	37
3.1. Nutrientes	39
3.2. Clorofila a	49
3.3. POC.....	52
3.4. SPM.....	55
3.5. Hg.....	58
3.5.1. Na fracção particulada (SPM)	58
3.5.2. Na coluna de água.....	61
3.5.3. No sedimento.....	63
3.6. Garamulometria.....	68
4.DISSUSSÃO	71
5.CONCLUSÃO.....	81
6.BIBLIOGRAFIA	85
7.ANEXO I.....	93
8.ANEXO II.....	131

Índice de tabelas e figuras

Tabela 1- Divisão de estuários com base na salinidade (Elliott and McLusky, 2002).	7
Tabela 2- Parâmetros físico químicos dos locais de amostragem. Temperatura, Oxigénio, Salinidade, Condutividade e pH foram os parâmetros medidos. (média±desvio padrão, N=3)	38
Tabela 3- Matéria orgânica nas duas fracções, entre 63µm e 1mm e menor que 63µm, em percentagem (%). (média±desvio padrão, N=3).....	39
Tabela 4- Concentração de amónia, mg/L, média±desvio padrão	39
Tabela 5- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Porto de Aveiro	48
Tabela 6- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Barra.....	48
Tabela 7- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Vagueira.	49
Tabela 8- Two way ANOVA, análise de variância dos nutrientes, para o local Cais do Bico	49
Tabela 9- Two Way ANOVA para o parâmetro clorofila <i>a</i>	52
Tabela 10- Two Way ANOVA, análise do carbono particulado nas estações do ano e locais.	55
Tabela 11- Two Way ANOVA, análise do SPM entre as quatro estações do ano e locais de amostragem.	58
Tabela 12- Two Way ANOVA, análise de variâncias das concentrações de Hg nas estações do ano e nos locais de amostragem.	60
Tabela 13- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na coluna de água, nas estações do ano e locais de amostragem.	63
Tabela 14- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg nas estações e locais de amostragem.	65
Tabela 15- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na fracção fina em relação às estações do ano e locais de amostragem.	68
Figura 1- Exemplo de um estuário, Ria de Aveiro, Portugal. Adaptado de http://www.inag.pt/estuarios/MenusEstuarios/Figuras/Satelite/RiaAveiro.jpg	4
Figura 2- Diagrama representativo do ciclo do nitrogénio. Retirado de <i>Fundamentos de Limnologia</i> . (Adaptado de Esteves, 2a.ed., 1998)	13
Figura 3- Diagrama representativo do ciclo do fósforo. Retirado de <i>Fundamentos de Limnologia</i> . (Adaptado de Esteves, 2a.ed., 1998)	14
Figura 4- Diagrama representativo do ciclo do carbono Retirado de <i>Fundamentos de Limnologia</i> . Esteves, 2a.ed., 1998	15
Figura 5- ciclo do mercúrio. Adaptado de Marques,2010	19
Figura 6- Área de estudo e locais de amostragem (A- Cais do Bico (40°43'45.48"N; 8°38'57.16"W); B- Porto de Aveiro (40°39'22.65"N;	

INDICE

8°42'21.35"W); C- Barra (40°38'34.47"N; 8°44'7.85"W); D- Vagueira (40°35'4.24"N; 8°45'5.68"W)	26
Figura 7 Esquema da determinação de Hg no LECO AMA 254 (Costley et al.,2000)	32
Figura 8- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Porto de Aveiro.	41
Figura 9- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Barra.	43
Figura 10- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Vagueira.	45
Figura 11- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Cais do Bico.	47
Figura 12- Concentração de clorofila <i>a</i> , mg/m ³ , na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).	51
Figura 13- Concentração de carbono orgânico particulado, µg/L, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).	54
Figura 14- Concentração de SPM, mg/L, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).	57
Figura 15- Concentração de Hg no SPM, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Vagueira (C) e Cais do Bico (D).	60
Figura 16- Concentração de Hg na coluna de água, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Vagueira (C) e Cais do Bico (D).	62
Figura 17- Concentração de Hg na fracção média do sedimento, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).	65
Figura 18- Concentração de Hg na fracção fina do sedimento, em ppm, no Porto de Aveiro (A), Barra (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).	67
Figura 19- Diagrama de Shepard para a classificação de sedimentos. Retirado de Dias, J.A. (2004).	68

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estuários

1.1.1. Definição de estuário

A palavra estuário é originária do latim *aestuarium*. Muitas definições têm sido propostas para os estuários. Um estuário pode ser definido como "um corpo de água semi-fechado que possui uma conexão com o mar e em que a água salgada se dilui de um modo mensurável com a água doce proveniente da drenagem continental" (PRITCHARD, 1967). Esta definição exclui diversos tipos de estuários, nomeadamente os que são temporariamente isolados do mar durante a estação seca e os estuários hipersalinos, entre outros. Mais recentemente Day (1981) define um estuário como: "Um corpo de água que se encontra permanentemente ou periodicamente aberto ao mar e no seio do qual existe uma variação mensurável da salinidade devido à mistura de água salgada com água doce proveniente da drenagem terrestre".

Em termos genéricos um estuário é portanto uma região de interface entre um rio e o oceano. Este conceito implica o estabelecimento e a realização de importantes e complexas interações entre os dois meios postos em contacto (Ré, 2000).

INTRODUÇÃO

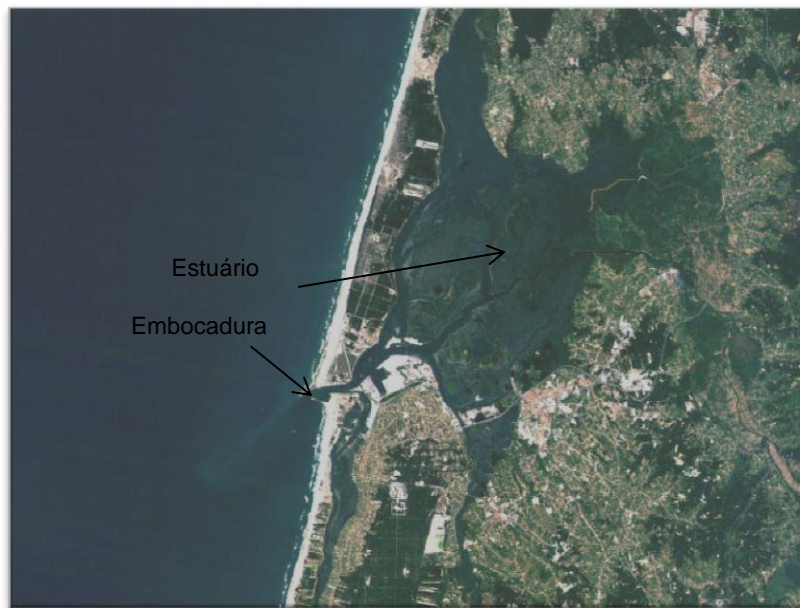


Figura 1- Exemplo de um estuário, Ria de Aveiro, Portugal. Adaptado de <http://www.inag.pt/estuarios/MenusEstuarios/Figuras/Satelite/RiaAveiro.jpg>

1.1.2. Classificação

Existem numerosos tipos de estuários com características variadas. Os Físicos, Químicos, Geólogos e Biólogos classificaram os estuários de modo variado.

Os estuários podem ser classificados com base na sua geomorfologia, sendo que o comportamento dinâmico é similar entre todos. Assim os estuários podem ser divididos em quatro grupos principais: estuários costeiros de planície; lagoas (estuários de barra); fiordes e estuários causados por tectónica de placas Day (1989).

Os primeiros são os mais estudados e formaram-se nos vales fluviais cuja inundação se deveu ao derretimento glacial. Os fiordes são também originários durante a glaciação, quando um iceberg entra na costa. Os estuários de origem tectónica ocorrem em costas tectónicas activas. Por último temos as lagoas, categoria em que se insere o estuário da Ria de Aveiro. Há 80.000 anos atrás, a subida do nível do mar provocou a formação de um ridge, uma barra de sedimentos paralelo à costa. Com a descida do nível do mar, durante a última glaciação, os processos atmosféricos erodiram grande parte da costa descoberta,

INTRODUÇÃO

que por sua vez terá sido inundada com a subida do mar até aos níveis atuais. Os processos de sedimentação moldaram o resto destes sistemas. As lagoas têm uma rede de canais de drenagem baixa e são uniformemente de profundidades baixas, normalmente menos de dois metros (Day, 1981, Day, 1989).

Day (1981) classificou os estuários em três principais categorias: (i) estuários típicos ou normais; (ii) estuários hipersalinos e (iii) estuários fechados.

(i) Estuários típicos ou normais

A maioria dos estuários são do tipo normal ou positivo, isto é, a salinidade aumenta de montante para jusante. Existe ainda uma nítida tendência para a circulação preponderante se realizar em direcção ao mar ao longo de um ciclo completo de maré. Os estuários típicos ou normais podem ser subdivididos em quatro categorias de acordo com o grau de estratificação salina das suas águas: (iv) estuário em cunha salina; (v) estuários altamente estratificados; (vi) estuários parcialmente estratificados; (vii) estuários verticalmente homogéneos.

(iv) Estuário em cunha salina: estuário típico ou normal em que existe uma corrente de água salgada junto ao fundo e uma corrente de água doce à superfície, não havendo mistura entre as duas. Estas condições são raramente satisfeitas, com a possível excepção de alguns fiordes.

(v) Estuários altamente estratificados: estuários típicos ou normais em que existe uma corrente de água salgada junto ao fundo, uma corrente de água à superfície e entre estas uma camada de água com características intermédias separada por haloclinas marcadas. A maioria dos fiordes pertence a esta categoria.

(vi) Estuários parcialmente estratificados: estuários típicos ou normais em que o gradiente salino vertical apresenta graus variados de mistura ou estratificação entre as camadas de água superficial e de fundo que exibem sentidos opostos de direcção da corrente. A maioria dos estuários pertence a esta categoria.

(vii) Estuários verticalmente homogéneos: são estuários típicos ou normais em que a salinidade decresce de jusante para montante sem existir um gradiente

INTRODUÇÃO

vertical de estratificação das águas. Esta inexistência de um gradiente vertical salino é devido à mistura que ocorre nos estuários pouco profundos sob a influência de fortes correntes provocadas pela maré.

(ii) Estuários hipersalinos

São estuários que possuem um gradiente salino invertido ou negativo, isto é, a salinidade aumenta de jusante para montante. Nas regiões anteriores destes estuários o nível médio das águas é menos elevado relativamente à água do mar e o fluxo das águas é predominantemente de jusante para montante ou seja no sentido da nascente.

(iii) Estuários fechados

Estuários temporariamente fechados por uma barra de areia que se deposita na sua embocadura. A amplitude de maré, durante este período é nula, e as correntes de maré inexistentes. A circulação é dependente da corrente de água doce residual e da acção dos ventos sobre a superfície das águas. A salinidade pode variar e o estuário pode tornar-se hipersalino ou hipossalino. A variação da salinidade está sobretudo relacionada com a evaporação e a passagem por difusão através da barra de areia por um lado e com o caudal fluvial e precipitação por outro (Ré, 2000).

As definições de estuário mais aceites baseiam-se nos padrões de variação da salinidade. Um estuário pode ser considerado como uma região de mistura de massas de água de salinidade diferente (

Tabela 1).

. A entrada do estuário é, normalmente, a zona mais profunda do estuário. À medida que se sobe o estuário, a salinidade e a influência das correntes também diminuem, alterando assim a composição dos sedimentos e o seu conteúdo em oxigénio. Num estuário típico, a salinidade diminui estavelmente desde o oceano até ao rio. Perto do oceano, a salinidade pode encontrar-se entre 30 a 35 ppt e constitui a zona polihalina; na zona média a salinidade ronda os 15 ppt e constitui a zona mesohalina; finalmente, a zona mais próxima do rio, com os

INTRODUÇÃO

valores de salinidade mais baixos, entre 0 e 5 ppt, é denominada zona oligohalina (Day, 1989).

Os factores dominantes, no que diz respeito à distribuição de salinidades e padrões circulação nos estuários são a geomorfologia, o fluxo de água e a amplitude de marés.

O fenómeno de diluição de água marinha em água doce, aos quais correspondem gradientes de densidade, determina em grande medida os padrões de estratificação vertical e os sistemas de circulação estuarina. O balanço hidrológico, considerado em termos de da importância relativa do caudal fluvial e do prisma de maré (definido como o volume de água movimentado a preia-mar e baixa-mar) permite avaliar a importância da circulação estuarina (Ré, 2000, Miranda, 2002).

A salinidade tem uma importância preponderante na distribuição dos organismos que se encontram nos estuários e que vivem na massa de água. É no entanto muito menos importante para os organismos que se encontram no interior dos sedimentos. A variação da salinidade intersticial (salinidade existente nos interstícios dos sedimentos) é consideravelmente mais reduzida relativamente aos limites de variação da salinidade nas massas de água.

Tabela 1- Divisão de estuários com base na salinidade (Elliott and McLusky, 2002).

INTRODUÇÃO

Divisão	Presença da Maré	Salinidade	Sistema Venice (1958)
Rio	Não		
Cabeceira do estuário	Limite	< 0,5	Limnético
Área fluvial com maré dinâmica	Sim		
Superior	Sim	0,5 - 5	Oligohalino
Interno	Sim	5 - 8	Mesohalino
Meio	Sim	8 - 18	
Baixo	Sim	18 - 30	Polihalino
Embocadura	Sim	> 30	
Mar	Sim	30 - 40	Euhalino

1.1.3. Dinâmica dos estuários

Para compreender os processos que afectam a distribuição e os ciclos de partículas, poluentes, nutrientes e organismos nos estuários, além dos aspectos biológicos e químicos também se tem de ter em conta a hidrodinâmica destes sistemas costeiros. As mudanças hidrodinâmicas podem tornar-se factores dominantes de vários processos ecológicos, quando ocorrem mais rápido relativamente aos factores biológicos, geológicos e químicos (Officer and Lynch, 1981). Entre estes processos estão a circulação da água, nomeadamente marés, e estratificação salina, referida na classificação dos estuários na secção anterior.

As marés resultam da atracção gravitacional das Lua e do Sol exercida sobre a Terra. A Lua por se encontrar mais próxima da Terra relativamente ao Sol exerce uma influência cerca de duas vezes superior. O regime de marés nos estuários é basicamente do tipo semidiurno podendo existir variações entre os períodos de enchente e de vazante relacionados com a circulação geral das águas e consequentemente com a sua fisiografia e geomorfologia. A Preia-mar e a Baixa-mar de águas vivas e de águas mortas ocorre quando a Lua e o Sol se encontram em conjuntura e em quadratura respectivamente (Ré, 2000, Lima, 2007). É um processo físico muito importante na renovação e mistura das massas

INTRODUÇÃO

de água, na distribuição de sais, nutrientes e sedimentos dos estuários (Perillo, 1995).

Os estuários podem ser classificados, como já foi dito anteriormente, em positivos, negativos e fechados. De entre os estuários típicos ou normais podem considerar-se diversas categorias: estuário em cunha salina, estuários altamente estratificados, estuários parcialmente estratificados e estuários verticalmente homogéneos. Nos estuários em cunha salina existe uma corrente de água salgada junta ao fundo e uma corrente de água doce próximo da superfície, não havendo mistura entre as duas. Nos estuários altamente estratificados a corrente de água doce corre para jusante e a corrente de água mais salina corre para montante independentemente do estado da maré. Na interface destas duas correntes existe alguma mistura ao contrário do que acontece nos estuários de cunha salina em que a referida estratificação é inexistente. Neste tipo de estuários (altamente estratificados) o caudal fluvial é usualmente muito importante e persistente ao longo de todo o ano. Nos estuários parcialmente estratificados a entrada de água salina, efectuada numa corrente que corre para montante junto ao fundo, é geralmente mais importante ou de igual grandeza do que o caudal fluvial. Neste tipo de estuários assiste-se a uma mistura contínua entre as duas massas de água que entra em contacto. Nos tipos de estuários verticalmente homogéneo, a estratificação ao longo da coluna de água é diminuta ou inexistente. A circulação das massas de água nestes estuários pode ser controlada por acção da força de Coriolis, efectuando-se sobretudo numa direcção perpendicular e não paralela às margens como sucede nas outras categorias de estuários (Ré, 2000).

1.1.4. Parâmetros hidrogeoquímicas

Os estuários são ecossistemas muito dinâmicos, no tempo e no espaço, e caracterizam-se por serem ambientes de transição, responsáveis pelo equilíbrio dos factores físicos e biológicos entre a bacia hidrográfica e a zona costeira (Lima, 2007).

INTRODUÇÃO

Estes parâmetros físicos e químicos são de grande importância no que respeita os processos ecológicos que ocorrem num estuário. Alguns destes factores são a temperatura, o pH, os nutrientes, o carbono orgânico particulado (POC) e em suspensão (DOC), matéria particulada em suspensão (SPM), teor em clorofilas, entre outros.

O uso de múltiplos indicadores no estudo da geoquímica da matéria orgânica justificam-se devido a grande diversidade de fontes de matéria orgânica, que inclui, além da produção interna, aportes terrestres/fluviais e antrópicos; diferenças significativas na reactividade da matéria orgânica em função da sua origem; variabilidade espacial e temporal que influenciam a composição da matéria orgânica. As linhas de água são caminhos de transferência da matéria orgânica particulada e dissolvida através dos rios. Eles exibem uma ampla variação em termos de diversidade, geomorfologia, geoquímica da bacia de drenagem e fluxo fluvial. Por outro lado estes ecossistemas são extremamente dinâmicos, caracterizados pelo forte gradiente físico-químico, alta actividade biológica e intensa sedimentação e ressuspensão de materiais. A matéria orgânica (MO) em ambientes naturais, apresentada na forma particulada ou dissolvida, é utilizada como fonte de energia, nutrição, formação de depósitos fósseis e registo das condições ambientais, além de ser um importante suporte geoquímico para o transporte de metais e outros poluentes. O transporte fluvial da MO do ambiente terrestre para o ambiente aquático representa uma ligação importante dos ciclos globais de elementos bioactivos, que modula a biosfera ao longo do tempo geológico e suporta de uma maneira significativa as actividades heterotróficas dentro dos ecossistemas. A matéria orgânica particulada consiste em detritos vegetais, matéria orgânica do solo, invertebrados, entre outros, sendo muito importante na cadeia alimentar detritívora dos ecossistemas aquáticos. O carbono orgânico dissolvido é uma das principais fracções da matéria orgânica, que se constitui em fonte de energia nos ambientes aquáticos, apresentando um importante papel nos processos biogeoquímicos globais. O transporte de carbono orgânico através dos rios e linhas de água é um processo importante no ciclo global do carbono. Promovendo o transporte do carbono orgânico terrestre seja transportado para ambientes oceânicos, principalmente através dos rios e da

INTRODUÇÃO

atmosfera. Além disso, o carbono orgânico total, de origem natural, composto de carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico particulado, não é apenas um componente importante associado à qualidade da água do córrego, mas também um indicador da contaminação orgânica.

O carbono presente em águas naturais pode ser classificado em carbono orgânico e carbono inorgânico. Os carbonos orgânicos são diferenciados em carbono orgânico particulado e carbono orgânico dissolvido. Este último é definido como aquele capaz de passar por uma membrana de 0,45 µm de abertura de poro. A matéria orgânica ou carbono orgânico, nos ecossistemas aquático ou terrestre, apresenta-se de várias formas que incluem os organismos vivos (biomassa), o material particulado morto (detritos) e a matéria orgânica dissolvida. Em ambientes aquáticos a matéria orgânica natural é uma mistura complexa de substâncias resultantes de diversos processos como a degradação da biomassa aquática e do solo, actividades químicas e biológicas de sedimentos, e acção lixiviante da chuva. Correlações positivas entre as concentrações de certos poluentes orgânicos e o carbono total têm sido relatados previamente. Em geral, o DOC pode aumentar a solubilidade e, portanto, a mobilidade dos contaminantes orgânicos, enquanto o carbono particulado pode agir como um transportador para transportar produtos químicos orgânicos. As actividades antrópicas geram grandes quantidades de poluentes orgânicos que podem ser transportados pelas linhas de água e pelos rios, pelo que a quantificação de carbono orgânico constitui um importante contributo para a compreensão dos processos de transporte e destino de poluentes orgânicos.

O estudo da interacção entre os metais e a matéria orgânica dissolvida natural (DOC) tem sido de extrema importância para entender a toxicidade, a biodisponibilidade e o transporte dos metais em águas naturais. Sabe-se que tanto carbono orgânico particulado como o dissolvido desempenham um significativo papel no ciclo biogeoquímico de Hg em ambientes aquáticos. Estudos da relação entre a biodisponibilidade de Hg e a presença de carbono orgânico dissolvido (COD) têm demonstrado que o COD actua como controlador da biodisponibilidade de Hg no processo de metilação. Quanto maior a concentração de COD na água, menor é a biodisponibilidade de Hg, e essa redução é mais

INTRODUÇÃO

pronunciada sob pH neutro do que sob condições ácidas. Tem sido referido que cerca de 50-60% do Hg presente em linhas de água devem estar associados à matéria orgânica e/ou material particulado em suspensão. Portanto para a compreensão do comportamento do Hg em linhas de água é necessário não só conhecer sua especiação como também realizar uma qualificação e quantificação da matéria orgânica dissolvida (Day, 1989, Esteves, 1998).

1.1.5. Os nutrientes: ciclos do nitrogénio e do fósforo

Os estuários são uma fonte muito rica de nutrientes, provenientes maioritariamente dos rios que desaguam nos mesmos. Podem trazer, além de nutrientes, outros poluentes tal como o mercúrio. O enriquecimento em nutrientes pode levar à eutrofização dos estuários (Troussellier et al., 2004).

Os ciclos naturais dos nutrientes (Figura 2 e Figura 3) em sistemas aquáticos envolvem a transferência de diferentes compostos químicos e iões em quantidades diferentes através dos componentes biológicos (Day, 1989). A grande parte do nitrogénio presente na Terra, está na forma molecular (N_2), sendo a sua maior parte presente na atmosfera, e uma parte dissolvida nos oceanos. O ciclo do nitrogénio começa na biosfera, onde este se altera de várias formas e estados de oxidação, como ilustrado na Figura 2. No meio aquático, o nitrogénio pode ser encontrado sob a forma de nitrogénio molecular, (N_2) em equilíbrio entre a água e a atmosfera; nitrogénio orgânico dissolvido e em suspensão; nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e amoníaco (NH_3 e NH_4^+). O nitrogénio amoniacal ocorre naturalmente nas águas de superfície e residuais. O produto principal da excreção dos organismos aquáticos é a amónia, resultante do catabolismo das proteínas, produzida principalmente pela hidrólise da ureia. Em águas subterrâneas, a concentração é, geralmente, baixa, pois é adsorvida pelas partículas do solo e argilas. Altos valores do ião amónio são encontrados em meios anóxicos onde ocorre uma intensa mineralização anaeróbica da matéria orgânica (Baumgarten, 2001).

Na maioria das águas continentais o fósforo é o principal factor limitante da produtividade destas. É também apontado como o principal responsável pela

INTRODUÇÃO

eutrofização. Isto deve-se o facto de que este elemento participa em processos fundamentais no metabolismo dos seres vivos, tal como armazenar energia e na formação da membrana celular.

O fosfato apresenta-se sob três formas: 1 - fosfato particulado; 2 - fosfato orgânico dissolvido; e 3 - fosfato inorgânico dissolvido. Daí resultam: a) fosfato total dissolvido e b) fosfato total. Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fosfato são importantes, no entanto, o fosfato inorgânico dissolvido (ou orto fosfato, ou fosfato reactivo, ou P-orto) é o mais importante por ser a principal forma de fósforo assimilada pelos vegetais aquáticos. Dessa maneira, a sua quantificação em pesquisas limnológicas torna-se indispensável.

Na água, o P-orto pode estar sob diferentes espécies iónicas em função do pH do meio: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Como em águas continentais o pH mais frequente situa-se entre 5 e 8, as formas iónicas predominantes são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (Esteves, 1998).

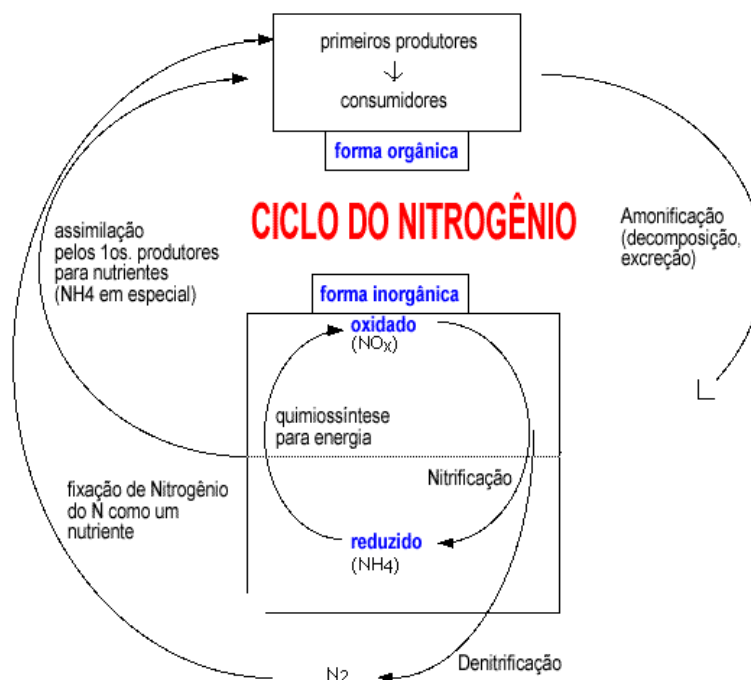


Figura 2- Diagrama representativo do ciclo do nitrogênio. Retirado de *Fundamentos de Limnologia*. (Adaptado de Esteves, 2a.ed., 1998)

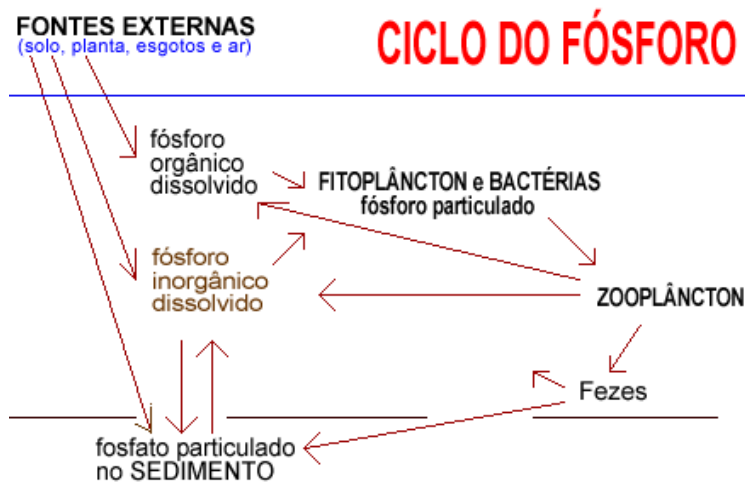


Figura 3- Diagrama representativo do ciclo do fósforo. Retirado de *Fundamentos de Limnologia*. (Adaptado de Esteves, 2a.ed., 1998)

1.1.6. O ciclo do carbono

De entre todos os elementos químicos, o ciclo do carbono (Figura 4) é aquele que se destaca pela sua complexidade e abrangência, englobando vários aspectos, desde a produção primária, às cadeias alimentares e a sucessão biológica.

A principal forma inorgânica do Carbono é o Dióxido de Carbono ou CO_2 . As suas origens no meio aquático são: atmosfera, chuva, água subterrânea, decomposição e respiração de organismos. O carbono inorgânico pode ocorrer no ambiente aquático, sob três (3) formas principais: carbono inorgânico livre ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$), íões de bicarbonato (HCO_3^-) e íões de carbonato (CO_3^{2-}). Estas formas estão fundamentalmente relacionadas com o pH do meio. A sua distribuição na coluna de água é função de factores bióticos (actividades dos organismos) e abióticos (o pH e a temperatura).

No epilímnio (zona fótica) ocorre, durante o dia, em consequência da fotossíntese (fitoplâncton), um empobrecimento em carbono inorgânico. Abaixo dessa camada, devido à decomposição da matéria orgânica e a respiração dos organismos, há um aumento na concentração de CO_2 . Assim, forma-se um gradiente de concentração CO_2 , bicarbonato e carbonato na coluna d'água, que está relacionado com a intensidade de produção do ecossistema.

INTRODUÇÃO

Os diferentes tipos de carbono orgânico nos lagos podem ser agrupados em duas (2) categorias: detritico e particulado da biota. O conjunto, forma o carbono orgânico total. O Carbono orgânico detritico é, por sua vez, composto de duas fracções: carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico particulado detritico. O carbono orgânico dissolvido tem a sua origem na decomposição de plantas e animais e das suas fezes e compõem-se de proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos. A sua concentração está associada ao estado trófico dos lagos (Esteves 1998).

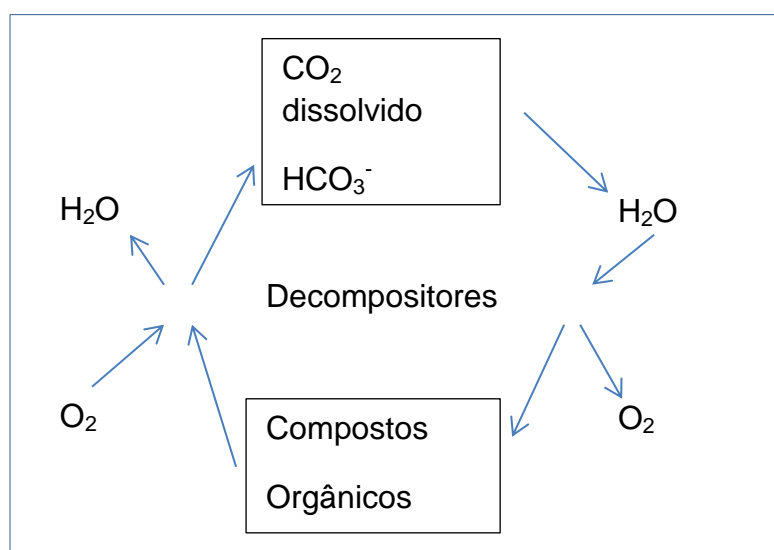


Figura 4- Diagrama representativo do ciclo do carbono Retirado de *Fundamentos de Limnologia*. Esteves, 2a.ed., 1998

1.1.7. Poluição em estuários

Muitos químicos podem ser reconhecidos como poluentes, podendo ser desde iões inorgânicos simples a moléculas orgânicas complexas. Há várias classes de poluentes, de onde se pode destacar os iões inorgânicos como os metais, poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos, tais como PAHs e PCBs, insecticidas, herbicidas, detergentes, clorofenois, compostos organometálicos e poluentes gasosos. Os metais tornam-se poluentes quando, por força da actividade humana, são libertados e colocados em locais onde podem causar danos ambientais. No caso dos poluentes orgânicos, a maioria deles antropogénicos, apareceram durante o último século por consequência da revolução industrial e aumento da actividade humana. Estes compostos orgânicos

INTRODUÇÃO

são chamados assim por terem na sua composição o átomo de carbono. Sendo este bastante estável forma ligações bastante estáveis com outros átomos como o nitrogénio, oxigénio e hidrogénio. Esta característica, e o facto de este átomo estar na base molecular de todos os seres vivos, faz com que estes compostos sejam estáveis no ambiente e, uma vez nos organismos, se tornem persistentes. Os estuários encontram-se sob pressões antropogénicas constantemente, nomeadamente devido à agricultura, descargas domésticas e industriais, e por isso grandes reservatórios destes poluentes (Maria et al., 2009, Ahmad et al., 2008).

Todos estes compostos têm efeitos tóxicos no ambiente, variando o nível de toxicidade. Sabe-se que, quando entram na cadeia trófica, têm efeitos nos seres vivos desde mudanças a nível estrutural, como deformação das brânquias, mudança de sexo de alguns organismos, atrofia muscular, até mudanças a nível molecular, como alterações a nível enzimático, danos a o nível do ADN e mesmo morte (Maria 2009; (Ahmad et al., 2008, Maria et al., 2009, Oliveira et al., 2010a, Oliveira et al., 2009, Antunes and Gil, 2004). Entre este poluentes encontra-se o metal Mercúrio, que sendo o metal mais tóxico, é também o que se encontra em grandes quantidades na Ria de Aveiro devido a descargas industriais de uma fábrica de baterias (Abreu et al., 2000, Pereira et al., 1998a, Abreu et al., 1998, Antunes and Gil, 2004, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2007, Monterroso et al., 2003). Nos ecossistemas, o mercúrio inorgânico, pode converter-se em formas ainda mais tóxicas, como por exemplo o metilmercúrio. A toxicidade dos compostos orgânicos do mercúrio é elevada uma vez que é em grande parte solúvel em lípidos, o que aumenta o potencial de absorção biológico e a sua bio-concentração (Válega et al., 2008). Os microorganismos tem por isso um papel importante no ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos, e podem catalisar muitas das transformações entre as diferentes formas do mercúrio. Neste trabalho dar-se-á mais atenção a este metal.

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelos constantes processos de transformação (químicos, físicos e biológicos) e interacção das diferentes espécies, nos vários compartimentos de um sistema (Gailer, 2006). O mercúrio pode ser encontrado em vários estados de oxidação (Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+}),

INTRODUÇÃO

variando de acordo com as condições do meio (Horvat 1996). Pode formar diferentes complexos com ligandos diversos, sendo as mais estáveis estabelecidas com o enxofre (S), azoto (N), fósforo (P) e o carbono (C) (Jackson 1998; Leemarkers 1995; Lobinski 1998). O ciclo geoquímico do mercúrio, engloba atmosfera, coluna de água e solo/sedimento, que se encontram interligados. O mercúrio na atmosfera pode estar sob as seguintes formas: elementar, cloreto de mercúrio, metil e dimetilmercúrio. Quando o Hg entra em contacto com a atmosfera pode sofrer processos de oxidação, por outros oxidantes atmosféricos, e converter-se em Hg^{2+} , que posteriormente é adsorvido a aerossóis, gotas de água ou partículas de poeira (Ebinghaus et al., 1995). Este mercúrio pode depositar-se em ambientes terrestre e aquáticos, enquanto o Hg^0 pode ser transportado ao longo de grandes distâncias (Ebinghaus et al., 1995).

Na coluna de água, o mercúrio distingue-se por fracção dissolvida e fracção particulada (Fitzgerald and Gill, 1979). A fracção dissolvida pode ser definida como todas as formas capazes de passar por um filtro de porosidade $0.45\mu\text{m}$ (Fitzgerald 1979). Na coluna de água está ligado maioritariamente à fracção particulada, sendo esta essencial para o transporte de mercúrio. Nos estuários, a concentração de material em suspensão é elevada e variável, devido à variabilidade de material que é descarregado com a água dos rios e à complexa interacção das marés com as correntes, que são capazes de remover material recentemente depositado. As principais espécies de mercúrio encontradas na fracção dissolvida variam com a variação de pH e de cloretos (Fitzgerald e Mason 1997). A fracção dissolvida pode conter mercúrio gasoso dissolvido e o dimetilmercúrio (Mason et al., 1998). O mercúrio dissolvido pode ser reactivo e não reactivo. O mercúrio reactivo inclui as espécies dissolvidas de Hg, o Hg^0 dissolvido e os complexos lábeis de Hg (Mason et al., 1998). O mercúrio não-reactivo inclui compostos de Hg que contém ligações covalentes do tipo C-Hg e complexos não lábeis de Hg com matéria orgânica (Ramalhosa, 2002).

Os sedimentos são constituídos pela fracção sólida e pelas águas intersticiais, sendo que o comportamento do mercúrio não é estático entre as duas. O mercúrio em sedimentos, nomeadamente em sedimentos estuarinos, resulta da deposição da matéria particulada existente na coluna de água. As

INTRODUÇÃO

condições físico químicas do ambiente sedimentar como o pH e as forças iónicas, controlam a adsorção e a retenção do Hg. Os principais componentes responsáveis pela retenção mercúrio nos sedimentos são os minerais argilosos, óxidos de ferro e manganês, sulfuretos e matéria orgânica (Schuster 1991). O Hg pode ser libertado para as águas intersticiais, quando os óxidos de hidratados são reduzidos, visto que os sedimentos com condições oxidantes têm mais capacidade de adsorção do que os sedimentos com condições redutoras (Fitzgerald e Mason 1997). O comportamento do Hg nos sedimentos depende também da matéria orgânica, fracção sólida, visto que encontra-se em complexos com componentes orgânicos (Ramalhosa 2006; Pereira 2008). Quando as condições o permitem estes mantêm-se em precipitados (Andersson 1979). Diversos processos físico-químicos (como a precipitação, adsorção, formação de sulfuretos, remobilização e acção de organismos) podem ser responsáveis pelo facto das espécies químicas serem por vezes diferentes nos sedimentos e na coluna de água sobrejacente. Devido ao facto de os sedimentos dos sistemas estuarinos terem sido progressivamente contaminados com metais, as concentrações destes nas águas intersticiais dependem quase sempre dos níveis dos sedimentos que as contêm e são geralmente superiores às concentrações existentes na coluna de água (Ramalhosa, 2002).

INTRODUÇÃO

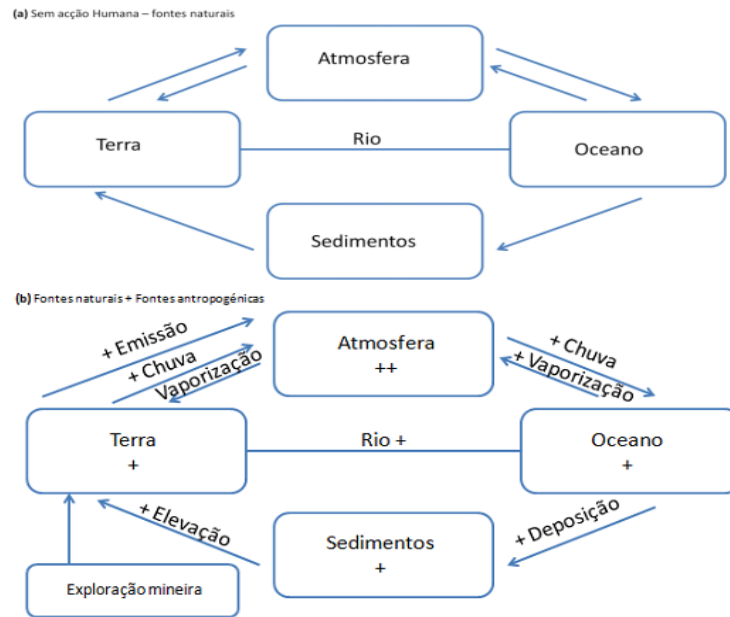


Figura 5- ciclo do mercúrio. Adaptado de Marques,2010

1.2. Trabalhos realizados na Ria de Aveiro

A poluição na Ria de Aveiro é há várias décadas motivo de preocupação. As principais fontes de poluição são efluentes urbanos, industriais e agrícolas. Os efluentes urbanos, bem como a lixiviação de terrenos agrícolas, contribuíram para o aumento de matéria orgânica e nutrientes para o estuário. Os efluentes industriais contribuem principalmente com metais pesados nomeadamente mercúrio (Abreu et al., 1998). Esta contaminação deriva, principalmente, do Complexo Químico de Estarreja, que se encontra perto do Largo do Laranjo e para onde, durante décadas, foram descarregados compostos provenientes da produção de cloro e soda cáustica (Abreu et al., 1998, Pereira et al., 1998a, Pato et al., 2008, Pereira et al., 1998b). De acordo com o Inventário de Emissões Atmosféricas, elaborado pela Comissão de Gestão do Ar de Estarreja de 1987, durante o ano de 1986, foi emitido para o ar de Estarreja, cerca de uma tonelada de mercúrio. Também os efluentes líquidos contêm altas concentrações de mercúrio, tendo Pássaro et al (1985) encontrado uma concentração de 3.0Kg/dia de mercúrio num dos seus estudos.

Tendo em consideração todos estes factores, vários estudos foram realizados na Ria de Aveiro a todos os níveis, águas, sedimentos e organismos.

INTRODUÇÃO

Assim, alguns exemplos de trabalhos realizados no âmbito da análise de águas são (Lopes et al., 2007, Lopes et al., 2008, Dias et al., 1999, Dias et al., 2000, Dias and Lopes, 2006, Cunha et al., 1999, Pato et al., 2008, Pato et al., 2010, Trancoso et al., 2005, Rodrigues et al., 2012, Mucha and Costa, 1999, Lopes et al., 2010, Lopes et al., 2005, Lopes et al., 2001, Lopes and Silva, 2006, Serôdio et al., 2008, Mendes et al., 2009, Almeida et al., 2005, Lopes and Dias, 2007, Araújo et al., 2008, Génio et al., 2008). Estes trabalhos englobam análises a variados parâmetros como matéria em suspensão, hidrodinâmica, correntes, salinidade, temperatura, nutrientes, oxigénio dissolvido e o impacto destes nos organismos e ecossistema em geral.

Considerando análises de sedimentos e de metais temos como exemplos (Abreu et al., 1998, Lopes et al., 2001, Figueiredo da Silva et al., 2009, Castro et al., 2006, Pereira et al., 1998a, Abreu et al., 2000, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2009, Coelho et al., 2007, Coelho et al., 2006, Monterroso et al., 2003, Monterroso et al., 2007, Nunes et al., 2008, Antunes and Gil, 2004, Guilherme et al., 2008b).

Com a modernização da tecnologia foi possível fazer estudos para verificar os efeitos dos contaminantes nos organismos. Como estudos de genotoxicidade temos como exemplos (Abreu et al., 2000, Ahmad et al., 2008, Ahmad et al., 2011, Antunes and Gil, 2004, Castro et al., 2006, Guilherme et al., 2008a, Guilherme et al., 2008b, Maria et al., 2009, Oliveira et al., 2010a, Oliveira et al., 2010b, Oliveira et al., 2010c, Oliveira et al., 2009, Santos and Pacheco, 1995).

Outros estudos foram efectuados na Ria de Aveiro, nomeadamente estudos das comunidades de organismos, tais como (Santos and Coimbra, 1995, Henriques et al., 2004, Henriques et al., 2006, Rodrigues et al., 2011, Rodrigues et al., 2009, Leandro et al., 2007, Morgado et al., 2003, Cunha et al., 2000, Eira et al., 2009, Cunha et al., 2003, Cunha et al., 2005a, Cunha et al., 2005b)

1.3. Hipóteses a testar

- É possível estabelecer um programa de caracterização de qualidade ambiental para ecossistemas estuarinos com base em dados biogeoquímicos?
- As respostas (intensidade e natureza) são diferentes em função das diferentes características ambientais dos locais de amostragem?
- Qual a importância do transporte de contaminantes em associação com as partículas em suspensão?
- Qual a influência da sazonalidade neste processo?

1.4. Objectivos gerais

O objectivo deste trabalho foi, em primeiro lugar, o de efectuar uma caracterização biogeoquímica da Ria da Aveiro, por estações do ano em locais estrategicamente escolhidos para representar as principais zonas do estuário. Em segundo lugar, de modo a obter informação acerca da relação das características hidrodinâmicas da Ria de Aveiro, o ciclo do carbono e as comunidades biológicas, foram também efectuadas medições de parâmetros físicos-químicos da água, nutrientes e clorofila a. Por fim, para a análise da influência destes factores na dispersão de contaminantes neste ecossistema estuarino, foi efectuada a determinação da concentração de mercúrio na água e sedimentos.

1.4.1. Objectivos específicos

- i) Leituras sazonais de parâmetros físico químicos da água em quatro estações de amostragem (temperatura, pH, oxigénio dissolvido, condutividade e salinidade)
- ii) Determinação de valores de clorofilas a e nutrientes em quatro estações do ano e em quatro locais de amostragem.
- iii) Determinação da granulometria nos quatro locais de amostragem

INTRODUÇÃO

iv) Determinação dos valores de carbono orgânico particulado (POC) em quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

v) Determinação dos valores de matéria particulada em suspensão nas quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

vi) Determinação dos valores de Hg no sedimento e coluna de água, nas quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A Ria de Aveiro (Figura 6) é uma laguna costeira situada na Região Centro de Portugal com o comprimento de 45 km, segundo o eixo longitudinal e largura máxima de 8.5 km (Largo do Laranjo a sul da Murtosa), que resultou de uma volumosa deposição de aluviões numa extensa baía que se desenvolveu entre Espinho e o Cabo Mondego. A Ria possui uma única comunicação com o Oceano Atlântico que consiste numa abertura de dimensões reduzidas, situada na Barra, que é mantida aberta artificialmente através de dragagens regulares, permitindo que o canal continue navegável e se mantenha o contacto da água doce com a água salgada. Na abertura, localizada na entrada da Barra, a amplitude das marés varia entre 0.8 e 3.5 m determinando a extensão da área molhada, que é de aproximadamente 45 km² em preia-mar e 43 km² em baixa-mar (Hall et al., 1987).

Este estuário é constituído por quatro braços principais: o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar) que se situa a Norte sendo o mais profundo, com aproximadamente 25 km de comprimento paralelos à costa; “a Ria da Murtosa” situada ao Centro e que se ramifica em diversos esteiros em frente ao bico do Muranzel; o Canal de Ílhavo localizado a Sul com 7 km de comprimento; e o Canal de Mira localizado a Sudoeste com 14 km de comprimento (Pereira, 1996).

As principais fontes de água doce que afluem anualmente para a Ria de Aveiro são o Rio Antuã e o Rio Vouga. O Rio Antuã possui uma bacia hidrográfica de 146 km² e desagua no Largo do Laranjo com um caudal médio anual de 4.5 m³s⁻¹ enquanto o Rio Vouga ocupa uma área de 2425 km² e desagua na Ria através do Rio Novo do Príncipe com um caudal médio anual de 25 m³s⁻¹. O volume médio de água doce que entra na Ria em cada ciclo de maré é de 1,8 milhões de m³ (Hall et al., 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994)

2.1.1. Estratégia de amostragem

Devido a todas as características anteriormente descritas da Ria de Aveiro, quatro locais de amostragem foram estrategicamente escolhidos, face as

MÉTODOS

principais influências ambientais e antropogénicas a que estão sujeitos. Foi seleccionada uma estação controlo, localizada perto da embocadura, Barra, Porto de Aveiro e outros dois em dois dos principais braços do estuário, Cais do Bico no Canal da Torreira e Vagueira no Canal de Mira. Estes locais, devido ao seu posicionamento, sofrem mais das pressões antropogénicas e são por isso representativos de todo o estuário. Ao recolher água e sedimento, pretende-se verificar as interações entre estes, nomeadamente de mercúrio, em condições atmosféricas diferentes.

2.1.2. Locais de estudo

No presente estudo foram seleccionadas quatro estações de amostragem Ria de Aveiro (Figura 6).

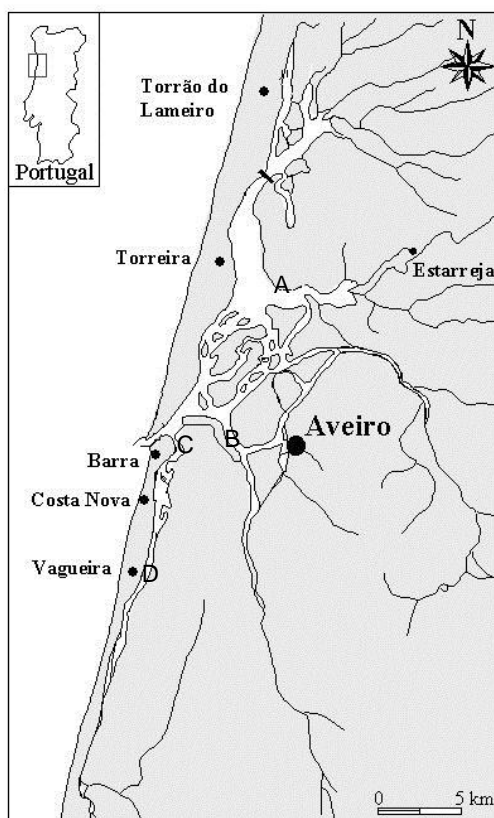


Figura 6- Área de estudo e locais de amostragem (A- Cais do Bico (40°43'45.48"N; 8°38'57.16"W); B- Porto de Aveiro (40°39'22.65"N; 8°42'21.35"W); C- Barra (40°38'34.47"N; 8°44'7.85"W); D- Vagueira (40°35'4.24"N; 8°45'5.68"W))

MÉTODOS

A primeira estação de amostragem (A) localiza-se na zona norte da Ria, no Cais do Bico. Este cais situa-se na saída do Largo do Laranjo (bacia com cerca de 2 km² onde desagua o Esteiro de Estarreja). As áreas mais contaminadas situam-se nas proximidades do local de descarga do efluente industrial e são o Esteiro de Estarreja (pequeno canal com cerca de 5 km que recebe directamente a conduta do efluente) e o Largo do Laranjo. O complexo industrial de Estarreja que é composto essencialmente por indústrias químicas, das quais se destacam o fabrico de adubos e anilina, fabrico de cloro e soda caustica, fabrico de isocianatos poliméricos e o fabrico de policloreto de vinilo. A fábrica de pasta de papel, localizada em Cacia contribui, também, para a contaminação deste local (Ramalhosa *et al.*, 2000).

A segunda estação (B) de amostragem seleccionada situa-se no porto de Aveiro. Esta zona encontra-se contaminada essencialmente por PAHs (hidrocarbonetos policíclicos) e metais, devido ao tráfego constante de embarcações.

O local C situa-se junto à abertura artificial da Ria (Barra), local sob grande influência marinha, com níveis de contaminação baixos relativamente a outras áreas do estuário em estudo.

A quarta estação (D) encontra-se situada no braço sul da Ria, no canal de Mira, entre a Costa Nova e a Vagueira, numa zona afectada essencialmente por pesticidas provenientes da actividade agrícola.

2.2. Recolha de amostras

As amostras de água e sedimento foram colectadas nos locais escolhidos em datas representativas das estações do ano: em Fevereiro para as amostras de Inverno, em Maio para as amostras de Primavera, em Julho para as amostras de Verão e Outubro para amostras de Outono, durante o ano de 2011. Todas as amostragens foram realizadas em maré baixa.

Aquando da recolha destas amostras, foram medidos alguns parâmetros físico-químicos com um leitor multi-parâmetros: temperatura, em °C, pH,

MÉTODOS

salinidade, condutividade, em mS/cm, e oxigénio dissolvido em percentagem (%) e em mg/L.

2.2.1 Amostragem de Água

Foram usados garrações de plástico de 5 litros para as amostras de água. Com as luvas calçadas, lavou-se os garrações com água do local e posteriormente procedeu-se à colecta das amostras.

2.2.2 Amostragem de Sedimento

O sedimento foi recolhido a alguns centímetros da superfície com uma pá em sacos de polietileno. Em todos os locais, foram escolhidas zonas onde o sedimento se encontrava submerso e, tanto a pá como o saco foram lavados no local para evitar contaminações. Os sacos sendo novos, não precisaram de ser descontaminados previamente. Após a recolha do sedimento com cerca de 10cm de profundidade, os sacos foram embrulhados em papel de alumínio para evitar contacto directo com a luz.

2.3. Tratamento laboratorial das amostras

Em laboratório, a água foi filtrada através de vácuo. O sedimento foi colocado em caixas de plástico e colocados na estufa a uma temperatura máxima de 50°C. Os procedimentos de tratamento das amostras foram realizados no dia da recolha.

2.3.1. Análise de Clorofila a

Para calcular a clorofila a filtrou-se uma quantidade de amostra em filtros de poro de 0,45 µm de membrana de acetato de celulose. Os filtros foram guardados em frascos com 10 ml de acetona a 90%, embrulhados em papel de alumínio e congelados. Um branco com água mil-Q foi também efectuado. No máximo 3 dias após a filtração, o conteúdo da acetona foi lido através de espectrofotometria, previamente centrifugado a 4000rpm durante 20 minutos,

MÉTODOS

numa célula de 1 cm. Os comprimentos de ondas lidos foram: 750 nm, 664 nm, 647 nm e 630 nm, onde o valor de 750 nm é usado para correcção sendo subtraído aos valores dos outros comprimentos de onda. A equação tricromática usada foi a de Jeffrey & Humphrey (1975):

$$\text{Clorofila } a \text{ (mg/m}^3\text{)} = [11,85 (A_{664}-A_{750}) - 1,54 (A_{647}-A_{750}) - 0,08 (A_{630}-A_{750})] \times V_1 / (V_2 \times l)$$

Onde:

A₇₅₀, A₆₄₇, A₆₃₀ A₆₆₄= absorvância a 750, 647, 630 e 664 nm;

V₁= Volume de acetona em mL usado na extracção;

V₂= Volume de amostra filtrada em L;

l= Percurso óptico da célula do espectrofotómetro em cm.

2.3.2. Análise de Nutrientes

A água filtrada para as clorofilas é congelada para posterior leitura dos nutrientes. No caso da Amónia, esta foi lida no máximo 48 horas após a filtração. Todos os nutrientes: amónia, nitratos, nitritos, sulfatos e fosfatos foram estimados por espectrofotometria no modelo HACH, através de métodos específicos para cada um. Para a amónia (NH₃-N): método 8038 (método de Nessler); nitratos (NO₃- -N) método 8039, que usa o reagente em pó Nitra Ver 5; nitritos (NO₂- -N) método 8040, que usa o reagente em pó Nitri Ver 3; sulfatos (SO₄²⁻): método 8051, que usa o reagente Sulfa Ver 4; fosfatos (PO₄³⁻): método 8048, com o reagente Phos Ver 3. Para todos os nutrientes foi efectuada uma calibração do aparelho com soluções standard.

2.3.3. Determinação da granulometria

Depois de totalmente seco, o sedimento foi crivado automaticamente a uma intensidade de 7 durante 1 hora e 30 minutos com malhas de 1mm e 63µm. O peso inicial era conhecido, pesando-se no final as parcelas > 1mm e <1mm> 63µm calculando assim as respectivas percentagens.

2.3.4. Análise Carbono Orgânico Particulado

Para a determinação de carbono orgânico particulado (POC) e carbono orgânico dissolvido (DOC), foram usados filtros de fibra de vidro, Whatman GF/F, previamente calcinados (4 horas na mufla a 450°C). O filtrado é congelado para posterior análise. Brancos foram efectuados: água mil-Q foi sujeita ao mesmo procedimento que as amostras e os filtros analisados. O POC é calculado por oxidação através de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, mistura oxidante, seguida de titulação do excesso do oxidante com uma solução de ferro (Treguer P. & Le Corre P., 1975; Kramer e tal., 1994). Os filtros foram colocados em erlenmeyers com 2 ml de ácido fosfórico, num banho de areia durante 30 minutos entre 100°- 110°C. De seguida adiciona-se a mistura oxidante (4,84g de dicromato de potássio dissolvido em 200 ml de água pura e ácido sulfúrico até perfazer 1 litro de solução), e volta para o banho de areia mais 30 a 60 minutos; durante os ciclos do banho de areia, todos os frascos encontram-se tapados com vidros de relógio. Após este tempo, as amostras são retiradas e arrefecem à temperatura ambiente. Adiciona-se 50 ml de água destilada, 2 gotas de ferroína e titula-se com a solução de ferro (II). Os brancos são processados da mesma maneira que as amostras. Uma solução de glicose, 0,75g de glicose para 10 ml de água mil-Q, é feita na hora e passa pelo mesmo procedimento que as amostras. Ao retirar 1 ml desta solução e diluir-se em 100 ml de água pura, sabe-se que cada ml contém 300 µg C. Assim 5 ml contém 1500 µg C, sendo esta também oxidada e titulada. Também 10 ml da solução sulfocrómica é titulada. Estas duas últimas titulações permitem calcular o factor de etalonnage. Assim:

V'_1 = Volume de solução de ferro (II) gasto para a glicose

V'_0 = Volume de ferro (II) gasto para a solução sulfocrómica

V_f = Volume de água filtrada

V_0 = Volume de titulante gasto para o branco

V_1 = Volume de titulante gasto para a amostra

F = Factor de etalonnage

$$F = 1500 / (V'_0 - V'_1) \quad [\text{POC}] \mu\text{L}^{-1} = F (V_0 - V_1) / V_f$$

2.3.5. Análise da Matéria Particulada em Suspensão (SPM)

Para recolher o SPM, a água foi filtrada através de filtros com poros de 0,45 µm de diâmetro. Estes filtros foram secos a 50°C no máximo durante 24 horas e depois pesados. Após a filtração de 3 a 4 réplicas com cerca de 500 mL cada, os filtros são colocadas na estufa à mesma temperatura durante o mesmo tempo, e depois voltam a ser pesados. A concentração de SPM é o rácio entre a massa retida no filtro e a água filtrada.

Para a análise de mercúrio dissolvido, o filtrado obtido da secção anterior (SPM) foi recolhido para frascos de vidro, acidificado com HNO_3 de maneira a que o pH fosse inferior a 2 e congelado para posterior análise.

2.3.6. Cálculo da Matéria orgânica

Uma pequena amostra previamente pesada é colocada na mufla a 450°C durante cerca de 4 horas. A diferença de peso inicial e final é o conteúdo em matéria orgânica.

2.3.7. Determinação do Mercúrio Total

O mercúrio total é analisado através de espectrometria por absorção atómica com decomposição termal da amostra (LECO AMA 254) de acordo com Costley et. al (2000). Este método baseia-se na decomposição termal de uma amostra concentrando o mercúrio em vapor numa amálgama de ouro. A amostra é seca a 120°C, segue-se a combustão a cerca de 700°C. O mercúrio a vapor segue para a amálgama de ouro e, após 45 segundos é reaquecido a 900°C. O mercúrio libertado é depois transportado para uma cuvette, onde é lido por espectrometria de absorção atómica (Figura 7).

No caso do sedimento, este é pesado directamente na barca. São lidas no mínimo três réplicas até se obter valores concordantes cujo coeficiente de variação seja inferior a 10%. A leitura foi efectuada nas diferentes fracções, > 1mm e <1mm> 63µm. Os filtros de SPM são também lidos directamente, com o peso correspondente SPM calculado anteriormente. Em ambos os casos, sedimento e

MÉTODOS

filtros, o tempo de secagem corresponde a 10 segundos, tempo de decomposição é de 150 segundos, e o tempo de espera é de cerca de 45 segundos. No caso do mercúrio dissolvido na água, a única coisa que muda é o tempo de secagem, que passa para 700 segundos, visto tratar-se de água. Em todos os casos, são efectuados brancos entre amostras diferentes até a concentração ser inferior a 0,02 ng. Também se faz a leitura de padrões, visto que o analisador tem uma calibração interna.

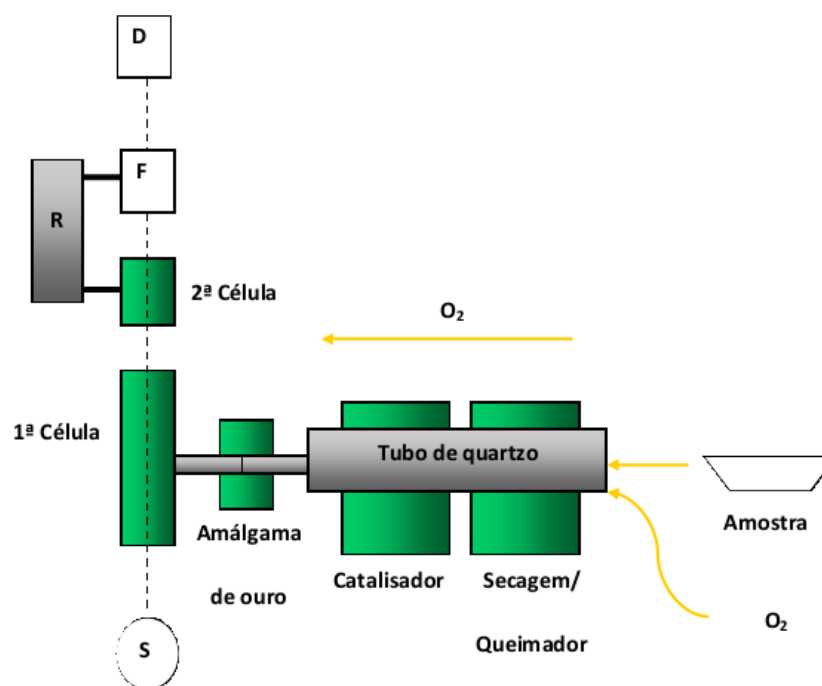


Figura 7 Esquema da determinação de Hg no LECO AMA 254 (Costley et al.,2000)

2.4. Tratamento estatístico

Para efectuar o tratamento estatístico das amostras, recorreu-se aos programas SPSS 20, produto IBM, e ao Sigma-Plot versão 12.3.

Foram efectuadas várias réplicas e escolhidas 3 de modo a proceder ao tratamento estatístico.

MÉTODOS

Efectuou-se gráficos, para mostrar a variação da concentração dos parâmetros estudados nas diferentes estações do ano. Nos gráficos encontram-se a média, os mínimos e máximos e o intervalo de valores.

Para determinar as diferenças estatisticamente significativas, recorreu-se a Two way ANOVA, visto que possuímos dois factores: as estações do ano e os locais de amostragem. Este teste compara as diferenças entre locais de amostragem, entre estações do ano e compara as diferenças entre estes grupos.

3.RESULTADOS

3.1. Parâmetros físico químicos

A temperatura da água tem os valores mínimos no Inverno e máximos na Primavera, em todas as estações, variando sazonalmente. Os mínimos e máximos encontram-se no local cais do Bico, $13,73\pm0,11$ e $27,5\pm0,05$ respectivamente (Tabela 2).

Em relação ao oxigénio dissolvido na água, verifica-se uma ligeira diferença entre o conjunto de valores Inverno e Primavera e Verão e Outono, tendo este os valores mais baixos em todos os locais. O valor mais baixo observado encontra-se no local cais do Bico, Outono com $4,88\pm0,16$, e o mais elevado encontra-se na Barra durante a Primavera, $11,73\pm0,45$ (Tabela 2).

Considerando a salinidade, a Vagueira regista o valor mais baixo, $5,63\pm0,11$, durante o Inverno, e o valor mais elevado é encontrado no local Porto de Aveiro, $35,83\pm0,06$, durante o Verão. Os valores são relativamente constantes em todos locais à excepção da Vagueira (Tabela 2).

Relativamente à condutividade, a Vagueira é o local com o valor mais baixo no geral, com $8,88\pm0,10$ no Inverno, e a Barra é o local com o valor mais alto no geral com $54,86\pm0,21$ no Verão. O Inverno é a estação do ano com os valores mais baixos em todos os locais. Na Barra observa-se um maior equilíbrio entre valores durante todas as estações, e o Verão é a estação do ano onde ocorrem os valores de condutividade mais elevados (Tabela 2).

O pH varia entre $7,61\pm0,006$ no Cais do Bico durante o Verão e $8,32\pm0,05$ na Barra também durante o Verão. Todos os valores são bastante idênticos em todas as estações e em todos os locais (Tabela 2).

RESULTADOS

Tabela 2- Parâmetros físico químicos dos locais de amostragem. Temperatura, Oxigénio, Salinidade, Condutividade e pH foram os parâmetros medidos. (média±desvio padrão, N=3)

Parâmetros físico químicos		Porto de Aveiro	Vagueira	Cais do Bico	Barra
Temperatura (°C)	Inverno	14,37±0,38	15,90±0,10	13,73±0,11	15,00±0,10
	Primavera	22,27±0,31	25,23±0,06	27,5±0,05	21,53±0,15
	Verão	19,10±0,10	20,50±0,00	21,46±0,21	18,3±0,61
	Outono	16,10±0,10	16,00±0,10	16,20±0,11	16,00±0,26
O ₂ (mg/L)	Inverno	9,07±0,06	9,70±0,30	10,26±0,60	11,46±0,15
	Primavera	8,93±0,15	9,60±0,17	8,87±0,15	11,73±0,45
	Verão	6,92±0,03	5,74±0,14	4,88±0,16	6,46±0,03
	Outono	4,57±0,04	4,40±0,02	3,71±0,08	3,92±0,005
Salinidade	Inverno	23,47±3,18	5,63±0,11	13,03±0,35	31,8±0,43
	Primavera	33,50±0,10	17,9±0,10	28,96±0,15	35,26±0,05
	Verão	35,83±0,06	31,7±0,10	26,66±0,11	35,73±0,05
	Outono	35,07±0,06	24,73±0,06	29,86±0,11	34,76±0,11
Condutividade (mS/cm)	Inverno	35,03±1,94	8,88±0,10	19,71±0,55	44,36±0,73
	Primavera	46,00±0,10	25,86±0,15	40,03±0,11	48,1±0,10
	Verão	54,70±0,10	48,56±0,66	41,60±0,46	54,86±0,21
	Outono	47,90±0,10	34,93±0,06	41,5±0,00	47,36±0,06
pH	Inverno	8,01±0,04	8,00±0,02	7,93±0,05	8,13±0,05
	Primavera	7,94±0,03	8,13±0,01	8,03±0,011	8,18±0,05
	Verão	8,29±0,02	8,08±0,06	7,61±0,006	8,32±0,05
	Outono	8,09±0,01	7,82±0,006	7,61±0,09	8,03±0,02

Verifica-se que a percentagem de matéria orgânica calculada para a fracção fina, <63 µm, é mais elevada do que a da fracção intermédia, <1mm> 63µm. Nesta fracção os valores variam entre 0,83±0,21 e 6,44±0,18, enquanto na fracção fina variam entre 4,88±1,35 e 11,07±2,39 (Tabela 3).

RESULTADOS

Tabela 3- Matéria orgânica nas duas fracções, entre 63µm e 1mm e menor que 63µm, em percentagem (%). (média±desvio padrão, N=3)

Matéria Orgânica		Porto de Aveiro	Vagueira	Cais do Bico	Barra
<1mm> 63µm	Inverno	1,33±0,16	2,15±0,30	0,83±0,21	1,69±0,17
	Primavera	2,73±,18	1,03±0,37	2,76±0,42	3,27±1,65
	Verão	4,83±0,35	1,27±0,13	6,44±0,18	2,14±0,16
	Outono	1,48±0,22	2,07±0,34	1,64±0,05	3,01±0,39
<63 µm	Inverno	4,88±1,35	9,11±0,26	6,14±0,58	5,39±0,73
	Primavera	7,07±1,05	6,65±0,01	9,12±0,78	7,79±0,65
	Verão	6,84±1,48	9,91±2,13	11,07±2,39	8,40±1,45
	Outono	5,07±1,26	12,45±0,39	8,33±1,78	8,09±1,13

3.1. Nutrientes

As análises indicam que a amónia tem a média mais baixa no Porto de Aveiro durante a Primavera, e a média mais elevada na Barra durante o Verão (Tabela 4).

Tabela 4- Concentração de amónia, mg/L, média±desvio padrão

	Porto de Aveiro	Barra	Vagueira	Cais do Bico
Inverno	0,24±0,00	0,68±0,01	0,31±0,00	0,21±0,00
Primavera	0,06±0,00	8,7±3,21	0,12±0,00	4±1,00
Verão	2,45±0,09	13±3,46	1,01±0,17	1,43±0,04
Outono	2,4±0,026	1,3±0,35	1,11±0,17	2,23±0,81

No local de amostragem Porto de Aveiro verifica-se que os valores do Inverno são muito inferiores às restantes estações do ano. Verão, Outono e Primavera aparentam ter valores idênticos. No Inverno, a média é 1050±57.74 mg/L, valor mínimo é 1000 mg/L e o valor máximo é 1100 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2566.67±230.94, concentração mínima é 2300 mg/L e a máxima é 2700 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2990mg/L e a máxima

RESULTADOS

é de 3100 mg/L, a média é 3030 ± 60.83 . No Outono, a concentração mínima é de 2616 mg/L e a máxima é de 2778 mg/L, a média é de 2710.80 ± 84.45 mg/L. Efectuados os testes estatísticos, verifica-se que a estação do ano Inverno é estatisticamente diferente de todas as outras estações do ano, método de Holm-Sidak para $p < 0,001$ (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**).

Nas análises dos nitratos observa-se que os valores de Verão e Primavera são idênticos, este último ligeiramente superior. O Inverno tem um intervalo maior de valores, mas mais baixos, enquanto o Outono tem os valores mais baixo sendo também o que tem o intervalo menor entre valores. No Inverno, a média é 1.05 ± 0.17 mg/L, valor mínimo é 0.90 mg/L e o valor máximo é 1.20 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2.17 ± 0.12 , concentração mínima é 2.10 mg/L e a máxima é 2.30 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.90 mg/L e a máxima é de 2.10 mg/L, a média é 1.97 ± 0.12 . No Outono, a concentração mínima é de 0.294 mg/L e a máxima é de 0.308 mg/L, a média é de 0.301 ± 0.007 mg/L. Pelos teste estatístico, método de Holm-Sidak, verifica-se que todos os pares têm diferença estatística significativa à excepção do par Primavera e Verão ($p < 0,001$ para todas estas comparações) (Figura 8).

Da análise efectuada para os nitritos, verifica-se que os valores são idênticos em todas as estações do ano. No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007 mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L. O teste de comparação múltipla de variáveis indica que não há diferenças estatisticamente significativas para $p < 0,005$ (Figura 8).

Verifica-se que os valores de fosfatos, têm o seu máximo na Primavera e que descem gradualmente para o Verão e para o Outono. Inverno e Outono têm valores idênticos. No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No

RESULTADOS

Verão, a concentração mínima é 0.007mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L Os testes estatísticos indicam que os pares Primavera e Inverno, Primavera e Outono e Verão e Outono têm diferenças significativas entre si para $p < 0,05$ ($p < 0,001$, $p = 0,004$, $p = 0,009$ respectivamente) (Figura 8).

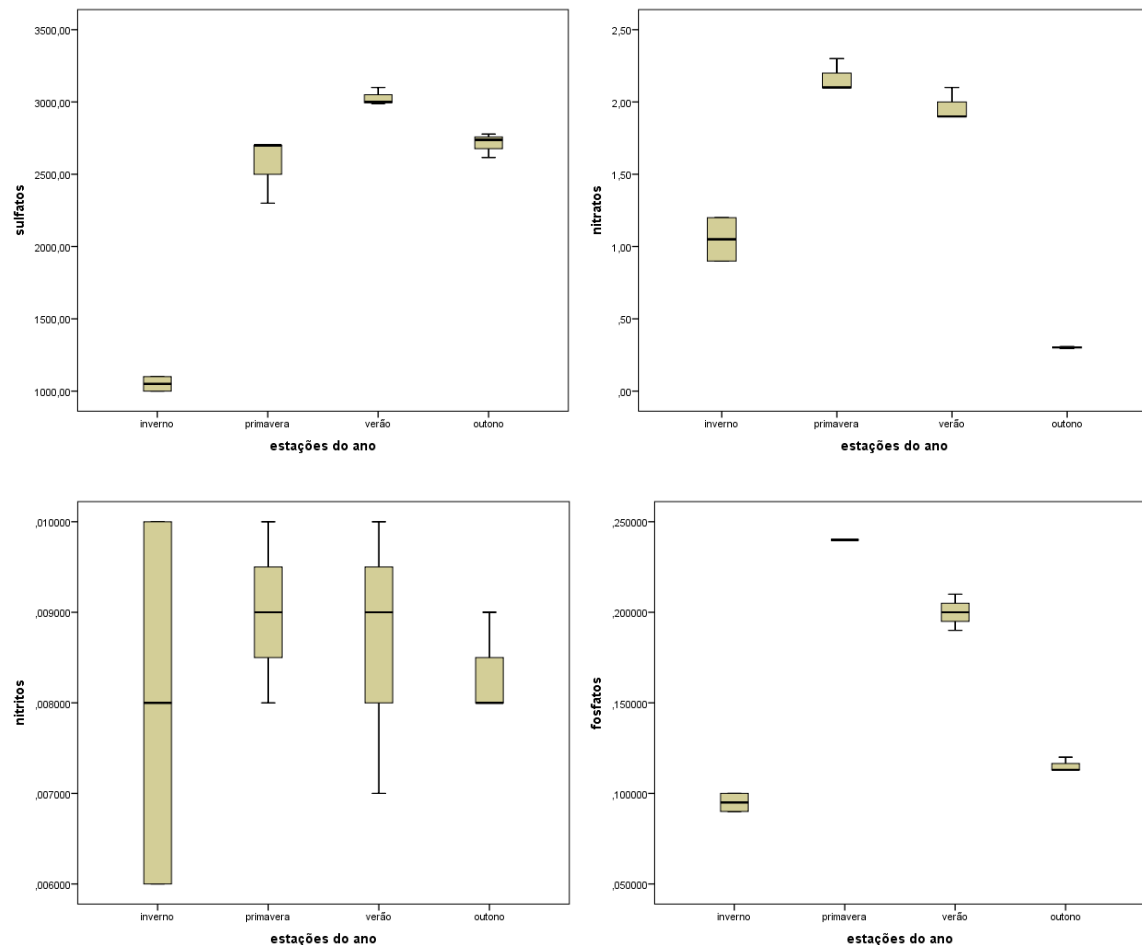


Figura 8- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Porto de Aveiro.

Nesta análise de sulfatos verifica-se que o Inverno e a Primavera têm médias idênticas, apesar do intervalo de valores ser diferente. A estação do ano Verão tem os valores mais elevados. O outono os valores mais baixos. No Inverno, a média é 3200 ± 100 mg/L, valor mínimo é 3100 mg/L e o valor máximo é 3300 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 3200 ± 0.00 . No Verão, a

RESULTADOS

concentração mínima é 3490mg/L e a máxima é de 3600mg/L, a média é 3530 ± 60.83 . No Outono, a concentração mínima é de 2551mg/L e a máxima é de 2796mg/L, a média é de 2657.4 ± 125.57 mg/L. Efectuados os testes estatísticos, Comparação de multivariáveis Holm-Sidak, conclui-se que não existem diferenças significativas entre as estações do ano ($p > 0,05$) (Figura 9).

Nos nitratos, verifica-se que os valores aumentam do Inverno para o Verão, diminuindo novamente no Outono para valores idênticos ao Inverno. No Inverno, a média é 0.567 ± 0.057 mg/L, valor mínimo é 0,500 mg/L e o valor máximo é 0.600mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.900 ± 0.100 , a concentração mínima é de 0.80mg/L e a concentração máxima é de 1.00mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.700mg/L e a máxima é de 2.00mg/L, a média é 1.83 ± 0.1527 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.343mg/L e a máxima é de 0.388mg/L, a média é de 0.365 ± 0.022 mg/L. Verifica-se que, estatisticamente, as estações do ano Primavera e Verão são estatisticamente diferentes das outras estações, com $p < 0,001$ para todos os pares comparados (Figura 9).

Os valores dos nitritos aumentam progressivamente do Inverno para o Outono, onde a média deste é idêntica à do Verão, apesar do intervalo de valores. No Inverno, a média é 0.002 ± 0.00 mg/L, valor mínimo é 0.002mg/L e o valor máximo é 0.003mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.004 ± 0.001 , concentração mínima é 0.003mg/L e a máxima é 0.005mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.005mg/L e a máxima é de 0.008mg/L, a média é 0.006 ± 0.001 . No Outono, a concentração é de 0.006 ± 0.000 mg/L. Estatisticamente, apenas Verão e Inverno têm diferenças entre si, $p = 0,034$ (Figura 9).

As concentrações de fosfatos diminuem do Inverno para a Primavera e depois aumentam para o Verão e ainda mais para o Outono, sendo os valores deste último os mais elevados. No Inverno, a média é 0.036 ± 0.005 mg/L, valor mínimo é 0.003 mg/L e o valor máximo é 0.004 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.010 ± 0.01 , concentração mínima é 0.00mg/L e a máxima é 0.020mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.045mg/L e a máxima é de 0.060mg/L, a média é 0.051 ± 0.007 . No Outono, a concentração mínima é de

RESULTADOS

0.075mg/L e a máxima é de 0.08mg/L, a média é de 0.0767 ± 0.002 mg/L Neste grupo de nutrientes não há diferenças estatísticas entre estações do ano (Figura 9).

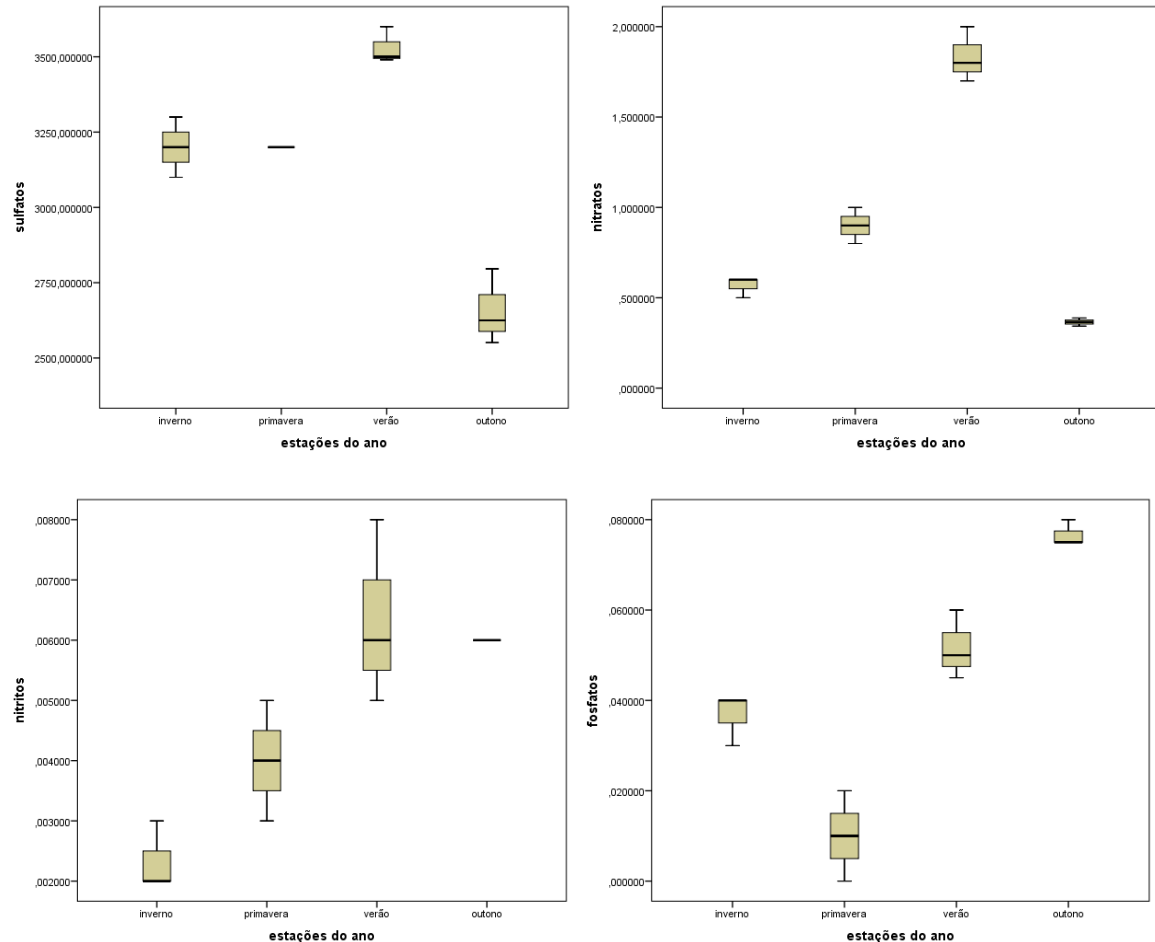


Figura 9- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Barra.

Analisando estes dados, verifica-se que os valores de verão são os mais elevados e também o intervalo é o maior. Inverno, Primavera e Outono, têm valores mais aproximados e os intervalos de valores dos mesmos são muito inferiores ao do Inverno e com intervalos mais pequenos. No Inverno, a média é 800 ± 0.00 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 1066.6 ± 57.7 mg/L, concentração mínima é 1000mg/L e a máxima é 1100mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2300mg/L e a máxima é de 5700mg/L, a média é 4100 ± 1708.8 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 1932mg/L e a

RESULTADOS

máxima é de 2018.4mg/L, a média é de 1973.4±43.05mg/L Estatisticamente, as estações do Verão e do Outono são significativamente diferentes das outras estações do ano para $p < 0,005$ (Figura 10).

Nos nitratos observa-se que os valores da Primavera são os mais elevados e do Outono os mais baixos. Os valores aumentam do Inverno para a Primavera e diminuem daqui para o Verão e para o Outono. No Inverno, a média é 1.2±0.11mg/L, valor mínimo é 1.100mg/L e o valor máximo é 1.300mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 1.36±0.152mg/L, concentração mínima é 1.200mg/L e a máxima é 1.50mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.700mg/L e a máxima é de 1.100mg/L, a média é 0.833±0.230mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.341mg/L e a máxima é de 0.353mg/L, a média é de 0.347±0.006mg/L Aqui, Outono e Verão são estatisticamente diferentes das outras estações do ano comparando-as entre si, $p < 0,005$ (Figura 10).

Os valores mais elevados encontram-se no Inverno e os mais baixos no Verão. Verifica-se que os dados diminuem do Inverno para o Verão e sobem ligeiramente no Outono. No Inverno, a média é 0.0208±0.001 mg/L, valor mínimo é 0.027mg/L e o valor máximo é 0.029 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.020±0.003, concentração mínima é 0.01mg/L e a máxima é 0.024mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.004mg/L e a máxima é de 0.007mg/L, a média é 0.005±0.001mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.008mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008±0.000mg/L Todas as estações têm diferenças estatísticas significativas entre si, com $p < 0,001$ (Figura 10).

Nesta análise de fosfatos observa-se que Outono e Inverno e Verão e Primavera têm valores semelhantes entre si. No Inverno, a média é 0.135±0.005mg/L, valor mínimo é 0.130mg/L e o valor máximo é 0.1400mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.500±0.132mg/L, concentração mínima é 0.400mg/L e a máxima é 0.650mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.440mg/L e a máxima é de 0.660mg/L, a média é 0.533±0.11. No Outono, a concentração mínima é de 0.157mg/L e a máxima é de 0.173mg/L, a média é de 0.164±0.008mg/L De facto, estatisticamente, Outono e Inverno são significativamente diferentes da Primavera e do Verão, $p < 0,001$ (Figura 10).

RESULTADOS

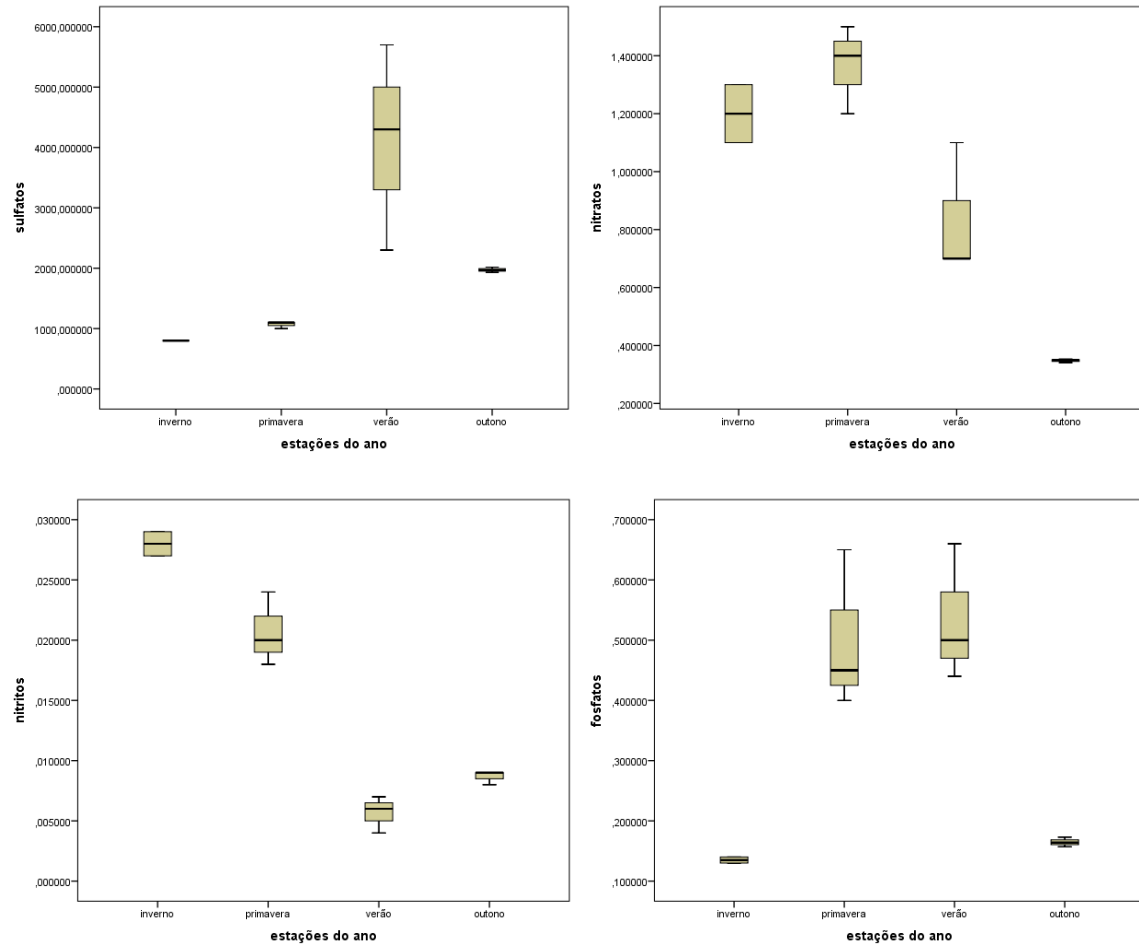


Figura 10- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Vagueira.

Neste local de amostragem verifica-se que os valores dos sulfatos são idênticos para a Primavera, Verão e Outono. A estação do ano Inverno apresenta valores muito inferiores aos das outras estações do ano. No Inverno, a média é 550 ± 173.2 mg/L, valor mínimo é 400mg/L e o valor máximo é 700mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2100 ± 346.4 mg/L, concentração mínima é 2100mg/L e a máxima é 2700mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2400mg/L e a máxima é de 2700mg/L, a média é 2566 ± 152.7 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 2249.4mg/L e a máxima é de 2455.8mg/L, a média é de 2342.4 ± 104.7 mg/L. Realmente, verifica-se que o Inverno tem valores significativamente diferentes das outras estações do ano, $p < 0,001$ (Figura 11).

RESULTADOS

Analisando os nitratos verificamos que os valores observados no Verão são os mais elevados e os mais destacados de todas as colheitas deste local. Outono é onde se observa os valores mais baixos. No Inverno, a média é 1.00 ± 0.081 mg/L, valor mínimo é 0.900 mg/L e o valor máximo é 1.10 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.766 ± 0.075 mg/L, concentração mínima é 0.700 mg/L e a máxima é 0.800 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.100 mg/L e a máxima é de 2.00 mg/L, a média é 1.63 ± 0.457 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.376 mg/L e a máxima é de 0.448 mg/L, a média é de 0.401 ± 0.040 mg/L. Com os testes estatísticos verifica-se que as estações do Verão e do Outono são significativamente diferentes das outras estações, $p < 0,05$ (Figura 11).

Nos nitritos verifica-se que Outono e Verão têm valores muito idênticos, a Primavera tem os valores mais baixos e o Inverno ligeiramente superiores. No Inverno, a média é 0.0145 ± 0.001 mg/L, valor mínimo é 0.13 mg/L e o valor máximo é 0.016 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.002 , concentração mínima é 0.007 mg/L e a máxima é 0.011 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.017 mg/L e a máxima é de 0.025 mg/L, a média é 0.020 ± 0.004 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.019 mg/L e a máxima é de 0.020 mg/L, a média é de 0.019 ± 0.0005 mg/L. Estatisticamente falando, a Primavera é significativamente diferente de todas as outras estações do ano ($p < 0,001$) e o Inverno é estatisticamente diferente do verão e do Outono ($p < 0,001$) (Figura 11).

Considerando os fosfatos observa-se que os valores calculados no Verão são muito superiores aos das restantes estações do ano. No Inverno, a média é 0.025 ± 0.005 mg/L, valor mínimo é 0.02 mg/L e o valor máximo é 0.03 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.05 ± 0.017 mg/L, concentração mínima é 0.03 mg/L e a máxima é 0.06 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.160 mg/L e a máxima é de 0.190 mg/L, a média é 0.177 ± 0.015 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.085 mg/L e a máxima é de 0.088 mg/L, a média é de 0.087 ± 0.001 mg/L. E isso também se verifica estatisticamente. O Verão tem valores que diferem estatisticamente de todas as outras estações do ano ($p < 0,001$ comparando com o Inverno, $p = 0,004$ comparando com a Primavera e $p = 0,005$ com o Outono) **(Erro! A origem da referência não foi encontrada.)**

RESULTADOS

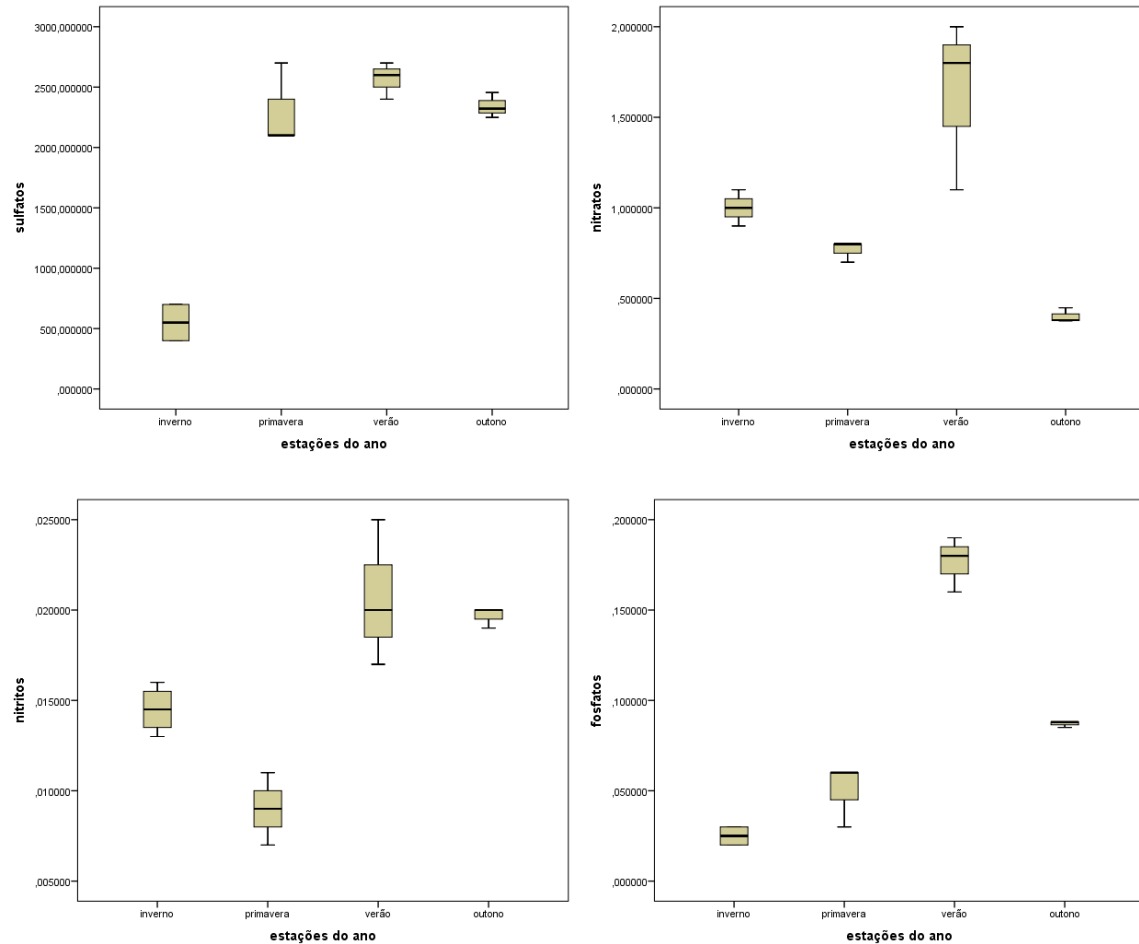


Figura 11- Análise dos nutrientes, mg/L, (sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos) nas quatro estações do ano, no local Cais do Bico.

Verificamos que para todos os grupos de comparações existem diferenças significativas ($p < 0,001$). Para perceber onde ocorrem estas diferenças efectuou-se um teste de comparação multivariáveis, método de Holm-Sidak. Constatou-se que para cada grupo de nutrientes há diferenças significativas entre locais considerando as estações do ano.

Considerando os sulfatos, verifica-se que o local da Barra é estatisticamente diferente de todos os outros dentro dos valores da estação do ano Inverno ($p < 0,001$). Na Primavera, a Vagueira é estatisticamente diferente de todos os outros locais ($p < 0,005$), e a Barra e o Cais do Bico entre si ($p = 0,004$). No Verão, a Vagueira é significativamente diferente do cais do Bico e do Porto de

RESULTADOS

Aveiro ($p < 0,001$ e $p = 0,019$ respectivamente); também Cais do Bico e Barra são estatisticamente diferentes entre si ($p = 0,033$).

No caso dos nitratos, a Barra é estatisticamente diferente de todas as outras no Inverno ($p < 0,001$ para Vagueira e Porto de Aveiro, e $p = 0,002$ para cais do Bico). Na primavera, Porto de Aveiro e Vagueira são significativamente diferentes das outras duas ($p < 0,001$). No Verão, a Vagueira é estatisticamente diferente dos outros locais ($p < 0,001$) e o Porto de Aveiro é diferente do Cais do Bico ($p = 0,040$).

Nos nitritos todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si no Inverno ($p < 0,005$). Barra e Vagueira são diferentes entre si e dos outros locais na Primavera ($p < 0,005$). No Verão e no Outono, Cais do Bico é diferente estatisticamente diferente dos outros locais de amostragem.

Olhando para os fosfatos, a Vagueira é diferente do Cais do Bico e da Barra estatisticamente ($p < 0,005$) no Inverno. Vagueira e Porto de Aveiro são estatisticamente diferentes dos outros locais na Primavera ($p < 0,001$). No Verão Vagueira e Barra são estatisticamente diferentes entre si e dos outros locais ($p < 0,001$).

Tabela 5- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Porto de Aveiro

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	3953749,370	22,055	<0,001	***
estações do ano	3	8484649,530	47,329	<0,001	***
locais x estações do ano	9	1703256,427	9,501	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$

Tabela 6- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Barra

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,610	24,732	<0,001	***
estações do ano	3	3,299	133,654	<0,001	***
locais x estações do ano	9	0,567	22,987	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$

RESULTADOS

Tabela 7- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Vagueira.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,000396	135,284	<0,001	***
estações do ano	3	0,0000271	9,263	<0,001	***
locais x estações	9	0,000148	50,593	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

Tabela 8- Two way ANOVA, análise de variância dos nutrientes, para o local Cais do Bico

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,210	119,995	<0,001	***
estações do ano	3	0,0808	46,170	<0,001	***
locais x estações do ano	9	0,0330	18,870	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

3.2. Clorofila a

No local Barra observa-se que o valor mais baixo encontra-se no Inverno, com 1,08 mg/m³, e o valor mais elevado encontra-se no Outono, com 55,56 mg/m³. Verifica-se também que entre o inverno e a primavera há uma ligeira subida dos valores do primeiro para o segundo, observando-se uma grande diferença no verão e no outono, com valores muito superiores. No Inverno, a média é 1.84±0.700 mg/m³, valor mínimo é 1.08 mg/m³ e o valor máximo é 2.44mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 4.20±3.35 mg/m³, concentração mínima é 1.24 mg/m³ e a máxima é 7.53 mg/m³. No Verão, a concentração mínima é 20.06 mg/m³ e a máxima é de 23.02 mg/m³, a média é 21.54±1.47 mg/m³. No Outono, a concentração mínima é de 50.73mg/m³ e a máxima é de 55.56 mg/m³, a média é de 52.82±2.26mg/m³. Feito o teste de comparação multivariável, método Holm-Sidak, verifica-se que neste local de amostragem todas as estações têm diferenças estatisticamente significativas (p <0,05). Verifica-se também que se considerarmos o intervalo de confiança de 99% (p

RESULTADOS

<0,001) entre estações de inverno e da primavera não há diferença significativa ($p=0,045$) (Figura 12).

No caso do Porto de Aveiro o valor mínimo calculado encontra-se no Outono, com 2.51 mg/m^3 , e o valor máximo no Verão, com 23.28 mg/m^3 . Pelo gráfico observa-se que no Verão os valores são bastante mais elevados do que nas restantes estações e o intervalo de valores é também superior. No Inverno, a média é $3.26 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 2.98 mg/m^3 e o valor máximo é 3.74 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $5.01 \pm 0.181 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 5.24 mg/m^3 e a máxima é 5.24 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 17.56 mg/m^3 e a máxima é de 23.28 mg/m^3 , a média é $20.35 \pm 3.11 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 2.51 mg/m^3 e a máxima é de 2.75 mg/m^3 , a média é de $2.62 \pm 0.11 \text{ mg/m}^3$. Na verdade, o teste de comparação de multivariáveis mostra que esta estação, Verão, é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,05$) (Figura 12).

No Cais do Bico a clorofila tem o valor mais baixo no Inverno, 4.53 mg/m^3 , e mais elevado na Primavera com 24.27 mg/m^3 . Observa-se que, apesar de no Verão os valores se encontrarem num intervalo maior, esta estação e o Outono têm uma média idêntica, 11.02 mg/m^3 na primeira e 11.06 mg/m^3 na última. A Primavera destaca-se das outras estações por ter valores muito mais elevados. No Inverno, a média é $4.78 \pm 0.33 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 4.53 mg/m^3 e o valor máximo é 5.21 mg/m^3 . Na Primavera, a média corresponde a $24.03 \pm 0.22 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 23.82 mg/m^3 e a máxima é 24.27 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 8.91 mg/m^3 e a máxima é de 13.10 mg/m^3 , a média é $11.02 \pm 2.38 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 10.93 mg/m^3 e a máxima é de 11.41 mg/m^3 , a média é de $11.06 \pm 0. \text{ mg/m}^3$. Na análise estatística verificamos que a Primavera tem diferenças significativas em relação às outras estações do ano ($p < 0,001$). Verifica-se também que o inverno é estatisticamente diferente do Outono e do Verão, $p < 0,001$ para ambos os casos (Figura 12).

RESULTADOS

Observando o caso da Vagueira verifica-se que o valor mínimo encontra-se no Outono, com 6.08 mg/m^3 , e o valor máximo encontra-se no Inverno, com 26.92 mg/m^3 . Denota-se os valores a decrescerem do Inverno para o Outono, havendo um espaço ligeiramente maior entre a Primavera e o Verão. No Inverno, a média é $25.41 \pm 1.75 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 23.87 mg/m^3 e o valor máximo é 26.92 mg/m^3 . Na Primavera, a média corresponde a $21.18 \pm 1.40 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 19.27 mg/m^3 e a máxima é 22.65 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 9.54 mg/m^3 e a máxima é de 11.66 mg/m^3 , a média é $10.54 \pm 1.14 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 6.08 mg/m^3 e a máxima é de 6.79 mg/m^3 , a média é de $6.43 \pm 0.30 \text{ mg/m}^3$. Apesar disto, através do teste estatístico, denota-se que todas as estações do ano são significativamente diferentes entre si ($p < 0,05$) (Figura 12).

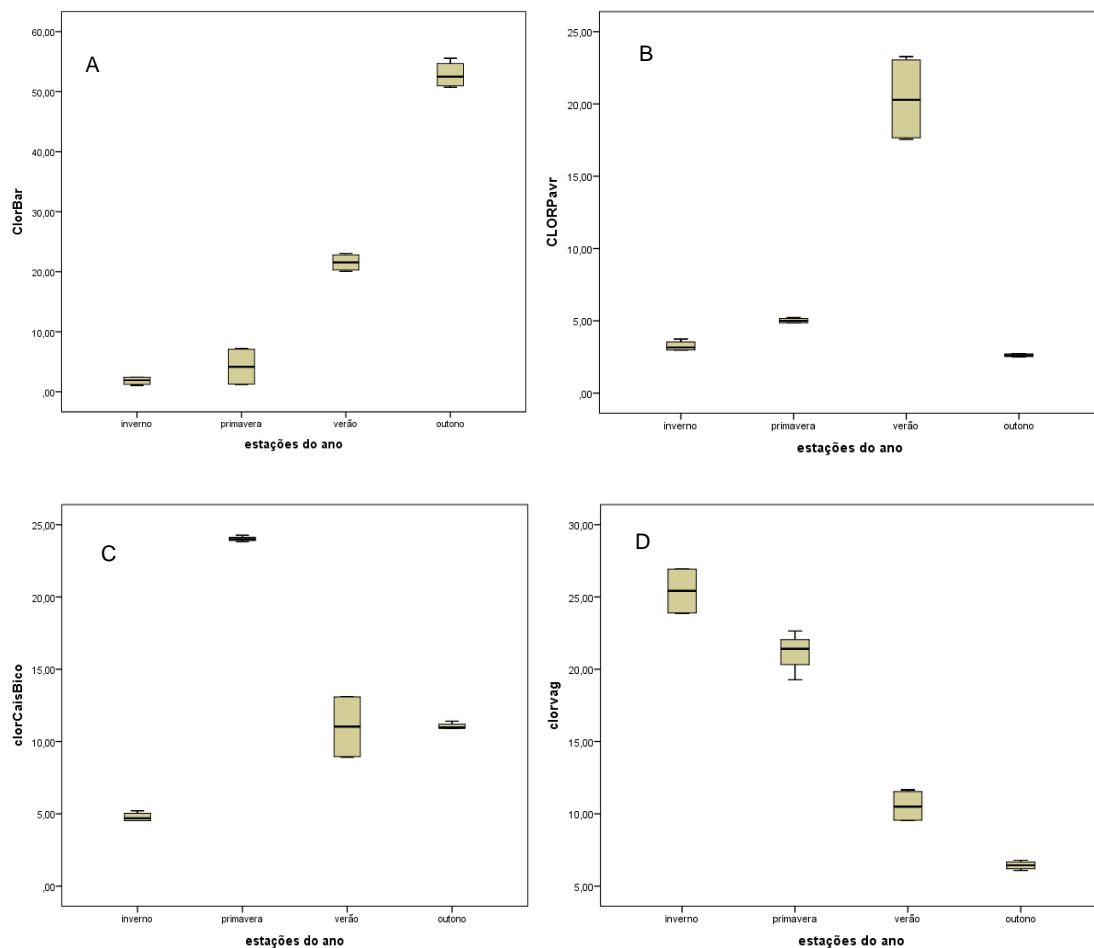


Figura 12- Concentração de clorofila a, mg/m^3 , na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

RESULTADOS

Efectuando o teste estatístico, a posteriori, sobre as interações entre grupos e dentro dos grupos, método de Holm-Sidak, verificou-se que há interação estatisticamente significativa. Todas as estações e locais são diferentes estatisticamente entre si para um valor $p < 0,05$, num aspecto geral.

Dentro das estações do ano, verifica-se que no Outono todos locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si. Os pares Barra e Vagueira, Cais do Bico e Barra e Porto de Aveiro e Vagueira têm diferenças significativas entre si ($p < 0,05$), nas outras estações do ano, Verão, Primavera e Inverno. Cais do Bico e Porto de Aveiro são significante mente diferentes tendo em conta as estações Verão e Primavera ($p < 0,05$). Finalmente, Cais do Bico e Vagueira são também diferentes ($p < 0,05$) no Inverno (Tabela 9).

Tabela 9- Two Way ANOVA para o parâmetro clorofila a.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	257,524	97,844	<0,001	***
Locais de amostragem	3	429,433	163,160	<0,001	***
estações x local	9	920,851	349,870	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; P: $P < 0,001$

3.3. POC

No local de amostragem Barra verificamos que o Outono tem os valores mais elevados. Os valores sobem ligeiramente do Inverno para o Verão aumentando consideravelmente para o Outono. No Inverno, a média é $0.00135 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.001 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.00151 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a $0.00161 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.00154 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.00167 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.0035 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.004 \mu\text{g/L}$, a média é $0.0039 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.0102 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0133 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.0102 \pm 0.001 \mu\text{g/L}$. O teste estatístico de multivariáveis, Holm-Sidak,

RESULTADOS

indica que tanto o Outono como o Verão têm diferenças estatísticas entre si e com as outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 13).

No local Porto de Aveiro os valores não seguem um padrão, verificando-se que Primavera e Outono têm médias idênticas. O Verão tem os valores mais elevados e o Inverno o maior intervalo de valores. No Inverno, a média é $0.0039 \pm 0.001 \mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.0025 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.0052 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a $0.0015 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.00148 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.00153 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.005 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.006 \mu\text{g/L}$, a média é $0.005 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.001 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.002 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.0018 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. Para um intervalo de confiança de 95%, $p < 0,005$, não existem diferenças significativas entre as estações do ano neste local, método Holm-Sidak (Figura 13).

Em cais do Bico os valores mais baixos encontram-se no Inverno, subindo gradualmente da Primavera para o Verão para o Outono, estabilizando entre Verão e Outono. No Inverno, a média é $0.0011 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.0010 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.00127 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a $0.003 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.0031 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.0035 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.0041 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0048 \mu\text{g/L}$, a média é $0.00446 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.0044 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0045 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.004 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. De facto, estatisticamente, tanto o Inverno como a Primavera são significativamente diferentes das outras duas estações do ano ($p < 0,005$) (Figura 13).

Na Vagueira as médias são idênticas entre o Inverno, a Primavera e o Verão, diminuindo no Outono. No Inverno, a média é $0.0015 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.00126 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.00174 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a $0.001159 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.0015 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.0016 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.00145 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.00165 \mu\text{g/L}$, a média é $0.001 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.0011 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0013 \mu\text{g/L}$, a média é de

RESULTADOS

$0.0012 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. Não existem diferenças significativas entre estações do ano neste local de amostragem ($p > 0,005$) (Figura 13)

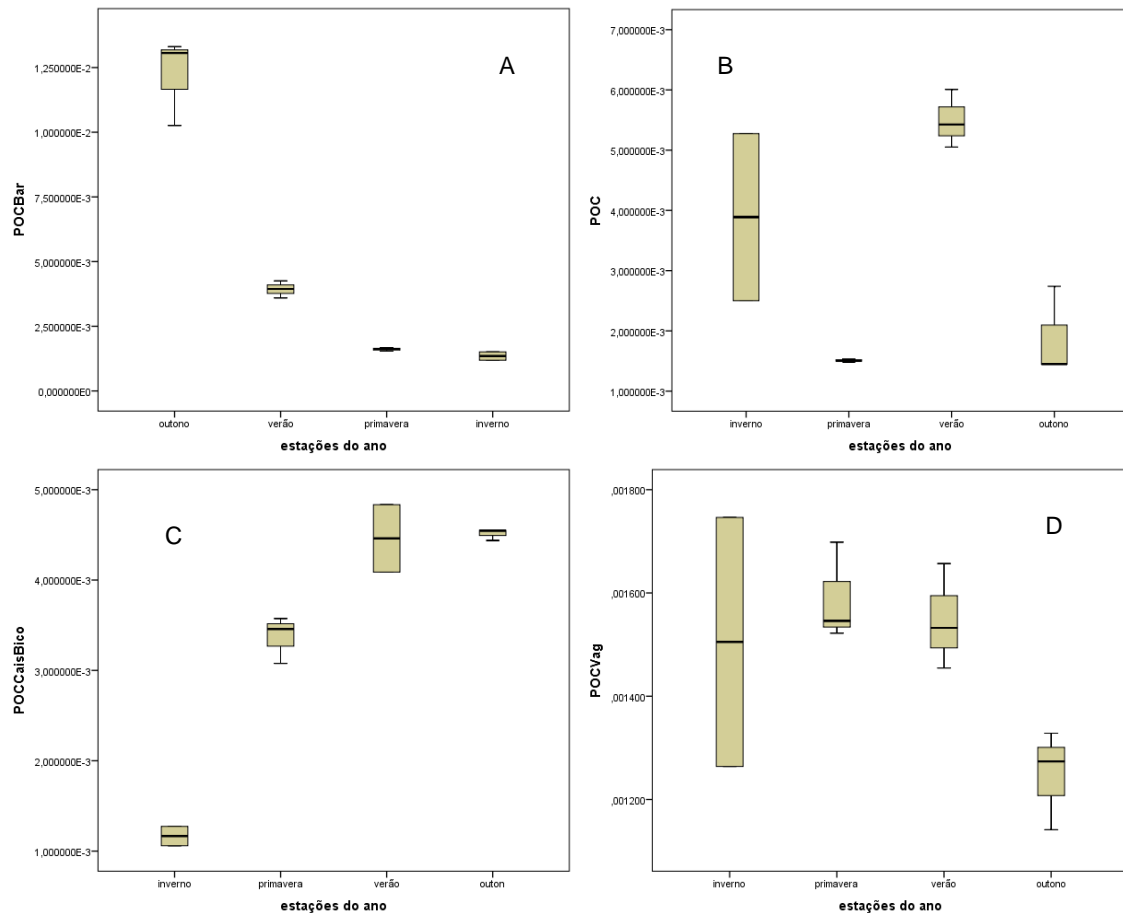


Figura 13- Concentração de carbono orgânico particulado, $\mu\text{g/L}$, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

Analisando as estações do ano, verificamos que no Outono tanto Cais do Bico como a Barra são significativamente diferentes entre si e entre os outros locais de amostragem ($p < 0,001$). No verão, Cais do Bico e Barra são estatisticamente diferentes dos outros locais ($p < 0,001$), mas não entre si. Na Primavera, Cais do Bico é estatisticamente diferente de todos os outros locais ($p < 0,001$) (Tabela 10).

RESULTADOS

Tabela 10- Two Way ANOVA, análise do carbono particulado nas estações do ano e locais.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	0,0000236	93,739	<0,001	***
Locais de amostragem	3	0,0000275	109,013	<0,001	***
estações x local	9	0,0000184	73,047	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

3.4. SPM

O local Barra mostra que no Outono os valores de matéria em suspensão são bastante superiores às outras estações. De facto, os valores aumentam ligeiramente do inverno para a primavera e para o verão, aumentando consideravelmente para o outono. Verifica-se também que os valores são mais homogêneos nas outras estações do que nesta última. No Inverno, a média é $20.72 \pm 1.89 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 19.30 mg/L e o valor máximo é 23.50 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $38 \pm 5 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 33.17 mg/L e a máxima é 45 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 119.20 mg/L e a máxima é de 139.20 mg/L , a média é $130.95 \pm 9.45 \text{ mg/L}$. No Outono, a concentração mínima é de 627.6 mg/L e a máxima é de 884.5 mg/L , a média é de $771.25 \pm 106.94 \text{ mg/L}$. Tanto o outono como o verão são estatisticamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 14).

No Porto de Aveiro a estação do ano Inverno tem o intervalo de valores maior, e o Verão tem a média mais elevada. A primavera e o outono têm médias idênticas. No Inverno, a média é $99.18 \pm 77 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 47.20 mg/L e o valor máximo é 213.2 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $27 \pm 2.87 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 24.27 mg/L e a máxima é 29.87 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 121.80 mg/L e a máxima é de 148.60 mg/L , a média é $140.5 \pm 12.45 \text{ mg/L}$. No Outono, a concentração mínima é de 27.62 mg/L e a máxima é de 29.22 mg/L , a média é de $28.50 \pm 0.78 \text{ mg/L}$. Aqui, verão e inverno são estatisticamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,005$) (Figura 14).

RESULTADOS

No cais do Bico verifica-se que os valores aumentam gradualmente do Inverno para o Outono, tendo este último os valores mais elevados. No Inverno, a média é $10.06 \pm 1.39 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 8.44 mg/L e o valor máximo é 11.67 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $72.79 \pm 17.62 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 56.82 mg/L e a máxima é 97.50 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 92.40 mg/L e a máxima é de 103 mg/L , a média é $99.4 \pm 4.83 \text{ mg/L}$. No Outono, a concentração mínima é de 122.76 mg/L e a máxima é de 158.28 mg/L , a média é de $147.38 \pm 16.5 \text{ mg/L}$. De acordo com o teste estatístico, Holm-Sidak, verifica-se que o Inverno é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,005$); também outono e primavera são diferentes significativamente entre si ($p = 0,012$) (Figura 14)

Na Vagueira verifica-se que os valores aumentam do inverno para a primavera gradualmente, desta para o verão tem uma subida mais acentuada baixando no outono. Os valores máximos observam-se no verão, e os mínimos no Inverno. No Inverno, a média é $13.22 \pm 3.35 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 8.50 mg/L e o valor máximo é 16.20 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $17.29 \pm 0.629 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 16.67 mg/L e a máxima é 18.17 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 36.60 mg/L e a máxima é de 40.40 mg/L , a média é $38.75 \pm 1.58 \text{ mg/L}$. No Outono, a concentração mínima é de 18.90 mg/L e a máxima é de 34.50 mg/L , a média é de $26.52 \pm 6.37 \text{ mg/L}$. Não há diferenças significativas entre estações do ano neste local para um intervalo de confiança de 95% (Figura 14).

RESULTADOS

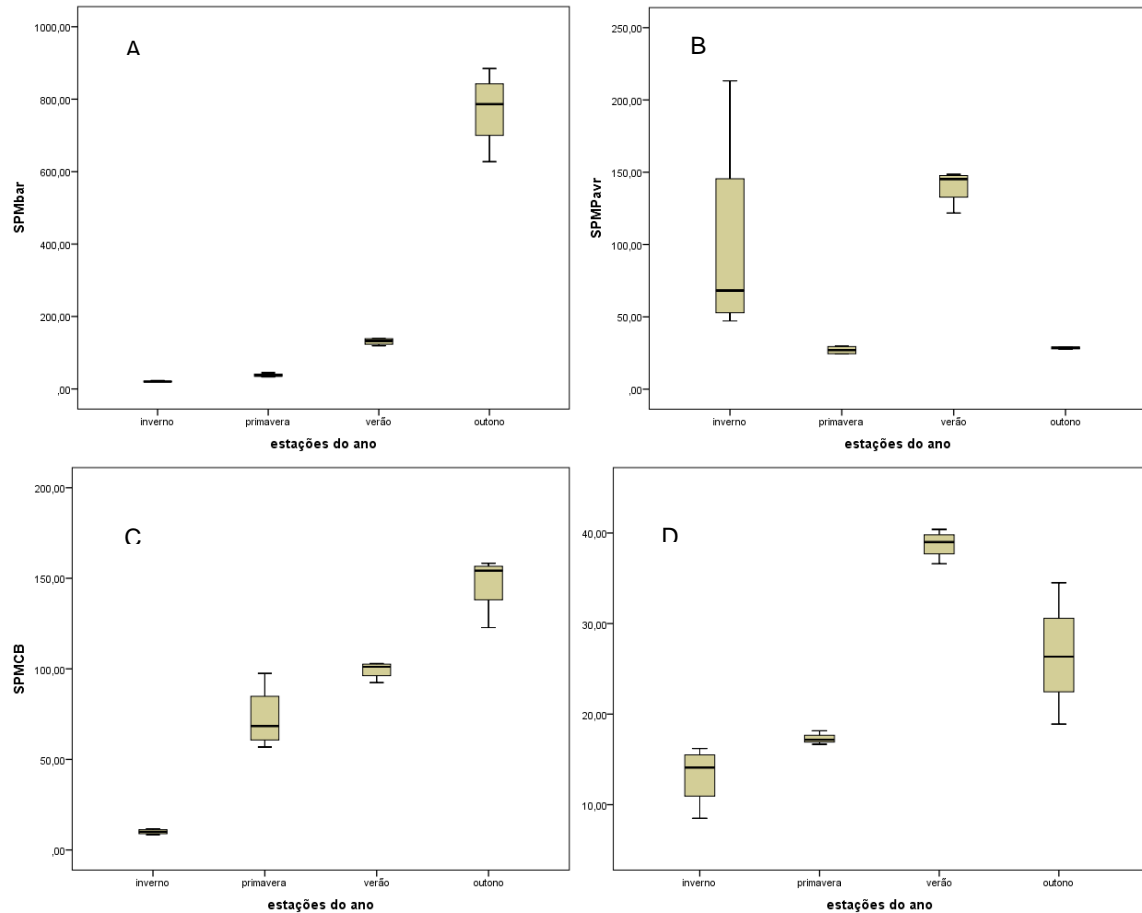


Figura 14- Concentração de SPM, mg/L, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

No inverno verificamos que o local Porto de Aveiro é estatisticamente diferente dos outros locais, $p=0,003$ para o Cais do Bico, $p=0,004$ para a Vagueira e $p=0,008$ para a Barra. No verão, a Vagueira é significativamente diferente do Porto de Aveiro ($p < 0,001$) e da Barra ($p=0,002$). No outono, Barra e Cais do Bico são estatisticamente diferentes dos outros locais e entre si ($p < 0,001$) (Tabela 11).

RESULTADOS

Tabela 11- Two Way ANOVA, análise do SPM entre as quatro estações do ano e locais de amostragem.

Fonte de variância	DF	MS	F	P	
locais de amostragem	3	140504,834	122,702	<0,001	***
estações do ano	3	151147,450	131,996	<0,001	***
locais x estações	9	128518,003	112,234	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

3.5. Hg

3.5.1. Na fracção particulada (SPM)

Na Barra verifica-se que as médias são idênticas entre o inverno, primavera e verão. No outono os valores são muito superiores. No Inverno, a média é 0.259 ± 0.042 ppm, valor mínimo é 0.224ppm e o valor máximo é 0.321ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.191 ± 0.034 ppm, concentração mínima é 0.157ppm e a máxima é 0.235ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.327ppm e a máxima é de 0.337ppm, a média é 0.333 ± 0.004 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 57.7ppm e a máxima é de 65.5ppm, a média é de 60.3 ± 4.44 ppm. Não existem diferenças estatisticamente diferentes entre estações do ano neste local ($p > 0,005$) (Figura 15).

No Porto de Aveiro a análise indica que apesar da diferença dos intervalos, a média dos valores do inverno e da primavera são idênticas, a média do verão é a mais elevada e a do outono é mais baixa. No Inverno, a média é 0.554 ± 0.066 ppm, valor mínimo é 0.467ppm e o valor máximo é 0.6150ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.50 ± 0.117 ppm, concentração mínima é 0.33ppm e a máxima é 0.592ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.616ppm e a máxima é de 0.868ppm, a média é 0.402 ± 0.009 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.392ppm e a máxima é de 0.409ppm, a média é de 0.402 ± 0.009 ppm. No teste estatístico efectuado posteriormente verifica-se que o outono é diferente significativamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 15).

RESULTADOS

Na Vagueira verificamos que as médias diminuem progressivamente do Inverno para o outono, apesar de ocorrer uma ligeira subida entre primavera e verão, tendo os valores máximos no inverno e os mínimos no outono. No Inverno, a média é 0.607 ± 0.11 ppm, valor mínimo é 0.50 ppm e o valor máximo é 0.761 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.483 ± 0.09 ppm, concentração mínima é 0.407 ppm e a máxima é 0.617 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.482 ppm e a máxima é de 0.558 ppm, a média é 0.521 ± 0.031 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.331 ppm e a máxima é de 0.485 ppm, a média é de 0.392 ± 0.081 ppm. Posto isto, não existem diferenças significativas entre as estações do ano para um intervalo de confiança de 95% (Figura 15).

No Cais do Bico verifica-se que os valores máximos ocorrem no outono e os mínimos na primavera, não havendo um padrão definido entre os valores. No Inverno, a média é 1.84 ± 0.057 ppm, valor mínimo é 1.80 ppm e o valor máximo é 1.93 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 1.42 ± 0.086 ppm, concentração mínima é 1.30 ppm e a máxima é 1.50 ppm. No Verão, a concentração mínima é 1.87 ppm e a máxima é de 1.95 ppm, a média é 1.91 ± 0.041 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 2.00 ppm e a máxima é de 2.09 ppm, a média é de 2.04 ± 0.04 ppm. Apesar disto, não existem diferenças significativas entre estações do ano para um intervalo de confiança de 95% (Figura 15).

RESULTADOS

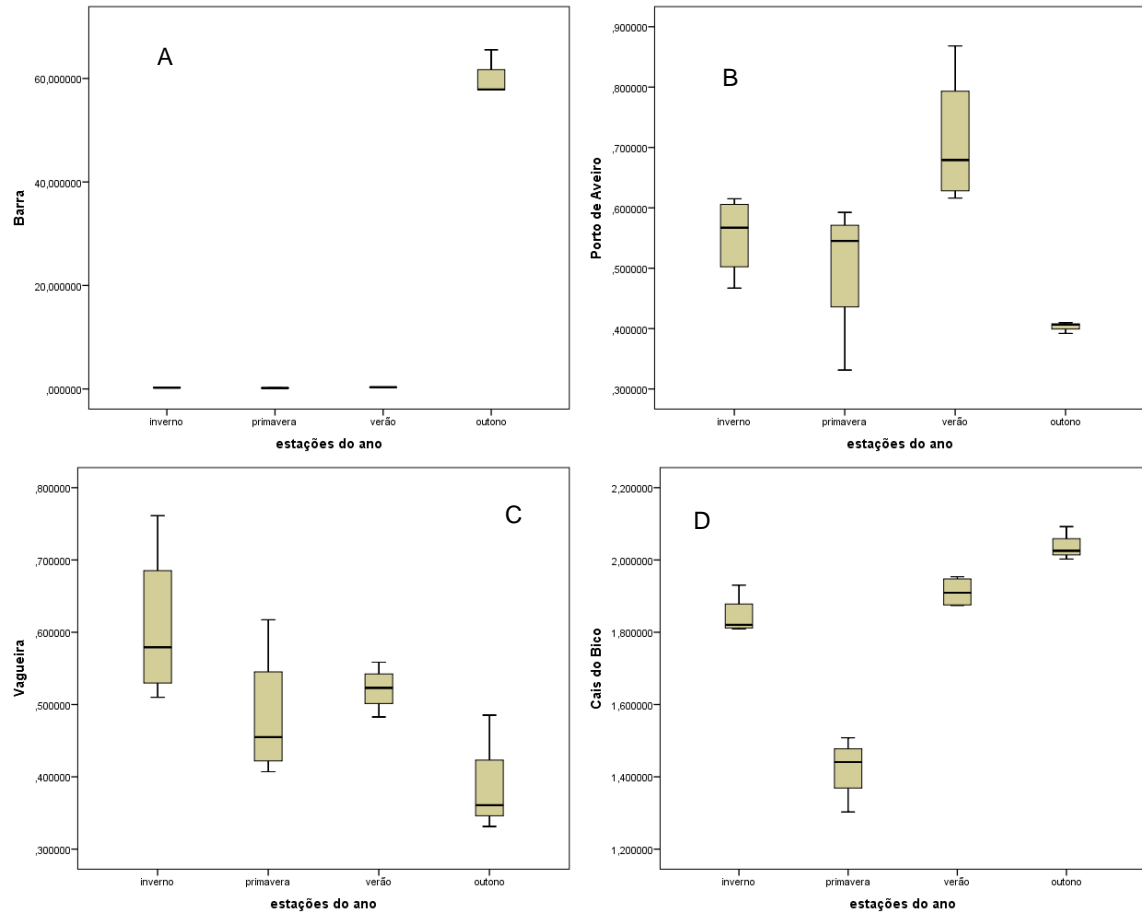


Figura 15- Concentração de Hg no SPM, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Vagueira (C) e Cais do Bico (D).

Analisando o factor estações do ano, verifica-se que apenas dentro do outono existem diferenças significativas entre o local Porto de Aveiro e os restantes locais de amostragem ($p < 0,001$) (Tabela 12).

Tabela 12- Two Way ANOVA, análise de variâncias das concentrações de Hg nas estações do ano e nos locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
estações do ano	3	722,812	799,441	<0,001	***
Locais	3	765,120	846,234	<0,001	***
estações do ano x locais	9	723,342	800,027	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$

3.5.2. Na coluna de água

Nesta análise verificamos que os valores máximos ocorrem na primavera e os mínimos no outono. No Inverno, a média é 0.00008 ± 0.00 ppm, valor mínimo é 0.00006 ppm e o valor máximo é 0.00010 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.00014 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.000132 ppm e a máxima é 0.000148 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000051 ppm e a máxima é de 0.000054 ppm, a média é 0.000052 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000015 ppm e a máxima é de 0.000030 ppm, a média é de 0.000024 ± 0.000 ppm. Estatisticamente todas as estações do ano são diferentes entre si ($p < 0,001$) (Figura 16).

No Porto de Aveiro verificamos que as médias do inverno, verão e outono são idênticas, enquanto a média da primavera é claramente mais elevada. No Inverno, a média é 0.000047 ± 0.000 ppm, valor mínimo é 0.000044 ppm e o valor máximo é 0.000050 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.000019 ± 0.00 ppm, concentração mínima é 0.000017 ppm e a máxima é 0.000021 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000037 ppm e a máxima é de 0.000048 ppm, a média é 0.00004 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000068 ppm e a máxima é de 0.00007 ppm, a média é de 0.000069 ± 0.000 ppm. Estatisticamente primavera e outono são significativamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 16).

Na Vagueira as médias são idênticas no inverno, verão e outono, sendo que os máximos ocorrem na primavera e os mínimos no verão. No Inverno, a média é 0.000057 ± 0.000 ppm, valor mínimo é 0.000052 ppm e o valor máximo é 0.000063 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.000089 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.000075 ppm e a máxima é 0.000111 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000035 ppm e a máxima é de 0.000049 ppm, a média é 0.000041 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000043 ppm e a máxima é de 0.00005 ppm, a média é de 0.000047 ± 0.000 ppm. Efectuando um teste de comparação de variáveis observa-se que a primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 16).

RESULTADOS

No Cais do Bico a primavera tem os valores mais elevados e muito superiores aos das outras estações do ano. As médias do inverno, verão e outono são relativamente próximas. No Inverno, a média é 0.000040 ± 0.000 ppm, valor mínimo é 0.000036 ppm e o valor máximo é 0.000047 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0000204 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.0000204 ppm e a máxima é 0.0000205 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000041 ppm e a máxima é de 0.000044 ppm, a média é 0.000038 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.00007 ppm e a máxima é de 0.00008 ppm, a média é de 0.000075 ± 0.000 ppm. Estatisticamente primavera e outono são significativamente diferentes entre si e comparando com as outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 16).

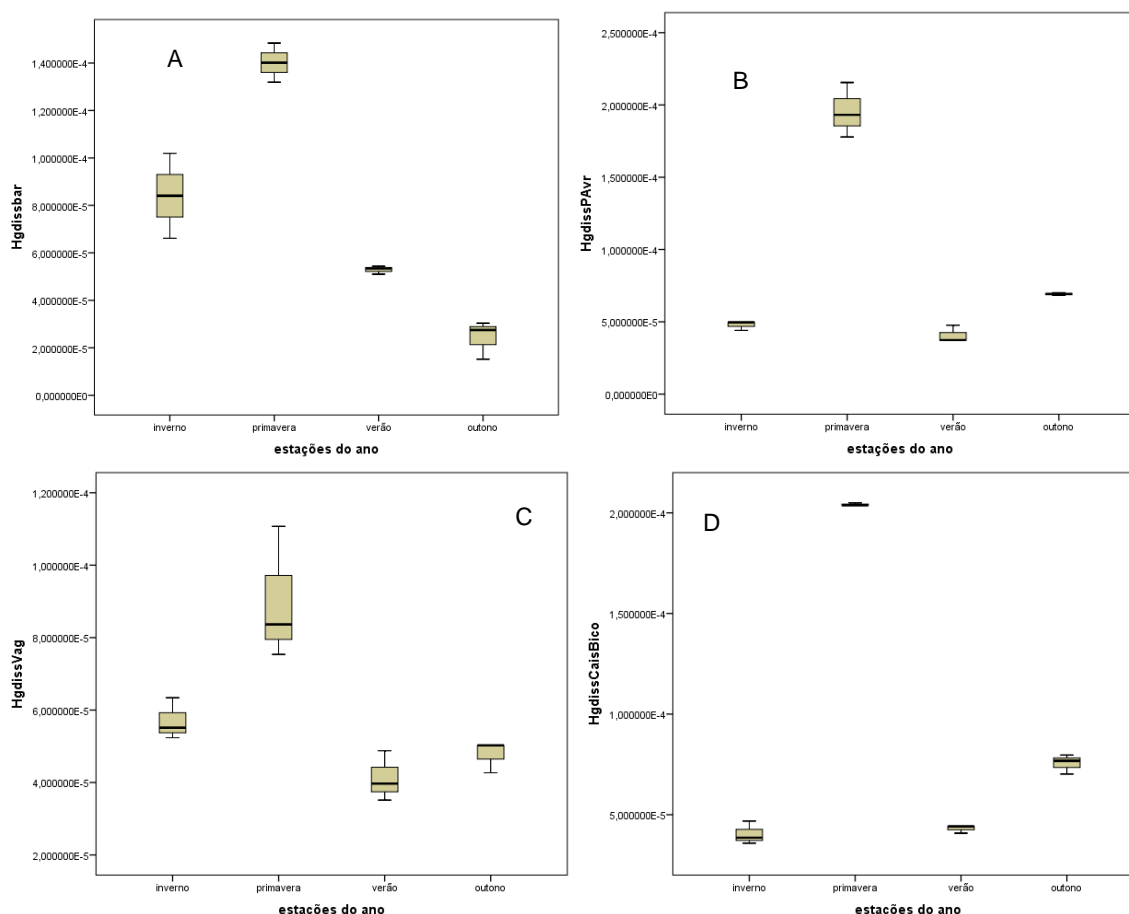


Figura 16- Concentração de Hg na coluna de água, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Vagueira (C) e Cais do Bico (D).

RESULTADOS

Na tabela seguinte verifica-se que estatisticamente os factores estações do ano e locais de amostragem são diferentes entre si. O teste de Holm-Sidak, mostra que analisando os locais dentro das estações do ano ocorrem diferenças estatísticas significativas.

No outono, para $p < 0,05$, Barra e Vagueira são significativamente diferentes comparando com os outros locais de amostragem e entre si. Na primavera ocorre a mesma situação, Barra e Vagueira são significativamente diferentes para $p < 0,05$. Considerando o inverno, apenas a Barra é estatisticamente diferente dos outros locais de amostragem ($p < 0,001$ comparando a Barra a Cais do Bico e Porto de Aveiro, $p = 0,004$ comparando com a Vagueira) (Tabela 13).

Tabela 13- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na coluna de água, nas estações do ano e locais de amostragem.

Fonte de variância	DF	MS	F	P	
locais	3	0,00000000258	29,727	<0,001	***
estações do ano	3	0,0000000338	389,197	<0,001	***
locais x estações	9	0,00000000291	33,490	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; $P < 0,001$

3.5.3. No sedimento

Na Barra observa-se que os valores aumentam gradualmente entre o inverno e o outono, sendo que neste os valores são os máximos neste local e muito superiores comparando com as outras estações do ano. No Inverno, a média é 0.008 ± 0.0003 ppm, valor mínimo é 0.008 ppm e o valor máximo é 0.0089 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0171 ± 0.0005 ppm, concentração mínima é 0.0167 ppm e a máxima é 0.0177 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.0177 ppm e a máxima é de 0.0184 ppm, a média é 0.0180 ± 0.0003 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.002 ppm e a máxima é de 0.0295 ppm, a média é de 0.027 ± 0.002 ppm. Inverno e outono são

RESULTADOS

estatisticamente diferentes entre si e das outras estações do ano ($p \leq 0,001$) (Figura 17).

No Porto de Aveiro verifica-se que no verão ocorrem os valores mais elevados e no inverno os mais baixos. Os valores são equilibrados entre o inverno, a primavera e o outono. No Inverno, a média é 0.0185 ± 0.0008 ppm, valor mínimo é 0.0175 ppm e o valor máximo é 0.0191 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0257 ± 0.001 ppm, concentração mínima é 0.0243 ppm e a máxima é 0.0271 ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.043 ppm e a máxima é de 0.047 ppm, a média é 0.0456 ± 0.002 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.019 ppm e a máxima é de 0.021 ppm, a média é de 0.020 ± 0.0008 ppm. A primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$), e o verão é estatisticamente diferente do outono ($p = 0,010$) (Figura 17).

No Cais do Bico os valores do Verão e do outono são muito baixos comparando com os do inverno e da primavera, sendo estes últimos os valores mais elevados. No Inverno, a média é 0.020 ± 0.0006 ppm, valor mínimo é 0.0196 ppm e o valor máximo é 0.021 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.156 ± 0.008 ppm, concentração mínima é 0.146 ppm e a máxima é 0.163 ppm. No Verão, a concentração é 0.042 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.099 ppm e a máxima é de 0.105 ppm, a média é de 0.102 ± 0.002 ppm. Apesar disto, todas as estações do ano são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$) (Figura 17)

Na vagueira, o inverno apresenta os valores mais elevados, primavera, verão e outono apresentam valores idênticos sendo a primavera estação do ano com os valores mais baixos. No Inverno, a média é 0.0165 ± 0.001 ppm, valor mínimo é 0.0151 ppm e o valor máximo é 0.0184 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.004 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.0039 ppm e a máxima é 0.0041 ppm. No Verão, a concentração média é 0.0079 ± 0.000 ppm, a mínima é 0.007 ppm e a máxima é de 0.008 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.005 ppm e a máxima é de 0.006 ppm, a média é de 0.0058 ± 0.000 ppm. O outono é a estação estatisticamente diferente de todas as outras com $p < 0,001$ (Figura 17).

RESULTADOS

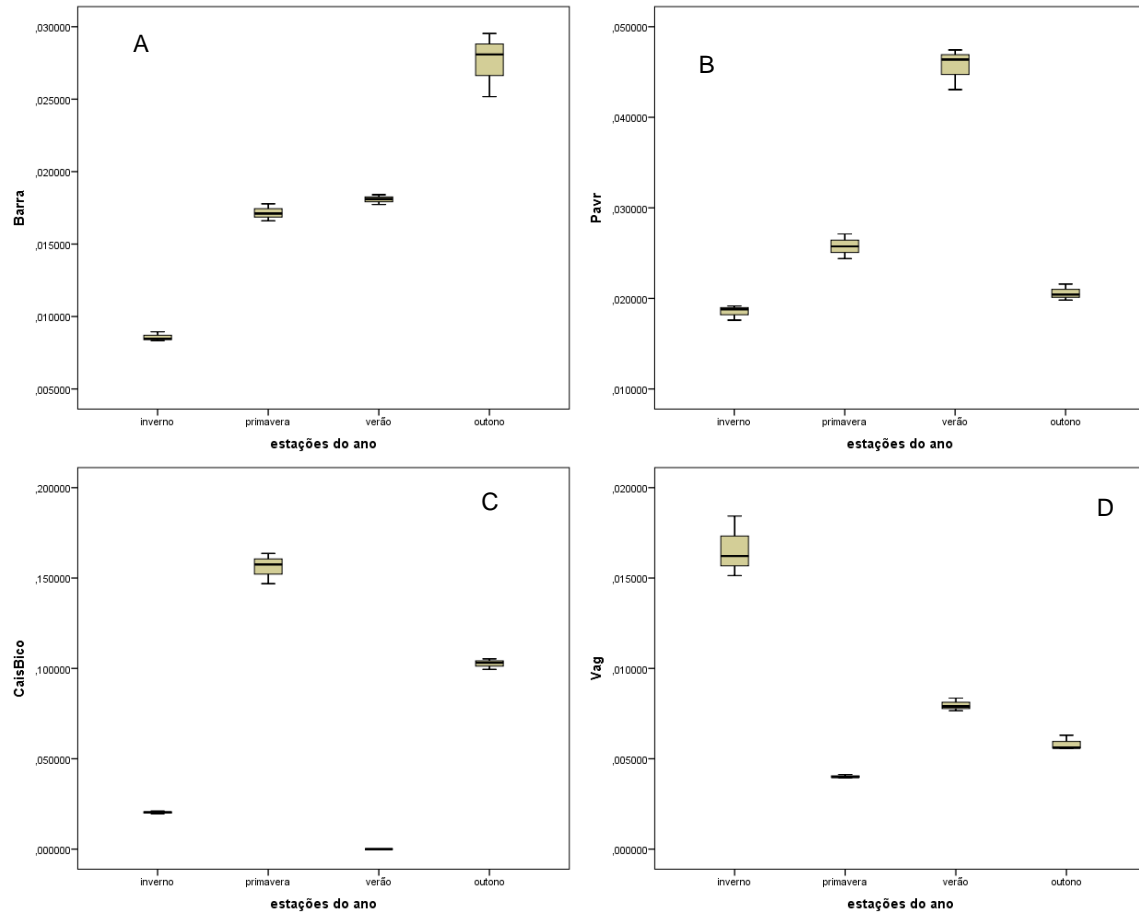


Figura 17- Concentração de Hg na fracção média do sedimento, em ppm, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

Dentro do outono verifica-se que a barra é estatisticamente dos outros locais de amostragem ($p < 0,05$). Dentro do verão, todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$). Dentro da primavera e do inverno também se verifica que todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$) (Tabela 14).

Tabela 14- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg nas estações e locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
estações do ano	3	0,0234	3010,512	<0,001	***
locais	3	0,0705	9079,927	<0,001	***
estações x locais	9	0,0196	2527,343	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0,005$; **: $P < 0,01$; ***: $P < 0,001$

RESULTADOS

No Porto de Aveiro verifica-se que os valores máximos ocorrem na primavera e os mínimos ocorrem no inverno. Os valores no inverno, verão e outono são muito idênticos. No Inverno, a média é 0.069 ± 0.001 ppm, valor mínimo é 0.067 ppm e o valor máximo é 0.071 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.097 ± 0.007 ppm, concentração mínima é 0.090 ppm e a máxima é 0.104 ppm. No Verão, a concentração média é 0.0721 ± 0.003 ppm, a mínima é 0.068 ppm e a máxima é 0.075 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.073 ppm e a máxima é de 0.078 ppm, a média é de 0.075 ± 0.002 ppm. A primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$) (Figura 18).

Na Barra verifica-se que os valores aumentam do inverno para o verão, diminuindo ligeiramente no outono. É no inverno que se encontram os valores mínimos. No Inverno, a média é 0.0859 ± 0.006 ppm, valor mínimo é 0.006 ppm e o valor máximo é 0.092 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.104 ± 0.004 ppm, concentração mínima é 0.099 ppm e a máxima é 0.108 ppm. No Verão, a concentração média é 0.111 ± 0.002 ppm, a mínima é 0.108 ppm e a máxima é 0.113 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.097 ppm e a máxima é de 0.103 ppm, a média é de 0.101 ± 0.003 ppm. Verão e inverno são estatisticamente diferentes ($p=0,012$) (Figura 18).

No Cais do Bico verifica-se que os valores do verão são os mais elevados e os do inverno os mais baixos. Os valores da primavera e do outono são idênticos. No Inverno, a média é 0.252 ± 0.01 ppm, valor mínimo é 0.245 ppm e o valor máximo é 0.264 ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.722 ± 0.019 ppm, concentração mínima é 0.705 ppm e a máxima é 0.742 ppm. No Verão, a concentração média é 1.118 ± 0.022 ppm, a mínima é 1.09 ppm e a máxima é 1.139 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.657 ppm e a máxima é de 0.687 ppm, a média é de 0.671 ± 0.01 ppm. Todas as estações do ano são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$) (Figura 18)

Na Vagueira verifica-se que o inverno tem os valores mais elevados e o outono tem os valores mais baixos. No Inverno, a média é 0.110 ± 0.002 ppm, valor mínimo é 0.0109 ppm e o valor máximo é 0.113 ppm. Na Primavera, a média

RESULTADOS

corresponde a 0.0927 ± 0.003 ppm, concentração mínima é 0.0594 ppm e a máxima é 0.0655 ppm. No Verão, a concentração média é 0.095 ± 0.002 ppm, a mínima é 0.093 ppm e a máxima é 0.097 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.051 ppm e a máxima é de 0.055 ppm, a média é de 0.053 ± 0.002 ppm. Aqui verão e primavera são ambos estatisticamente diferentes do outono e inverno ($p < 0,001$) (Figura 18).

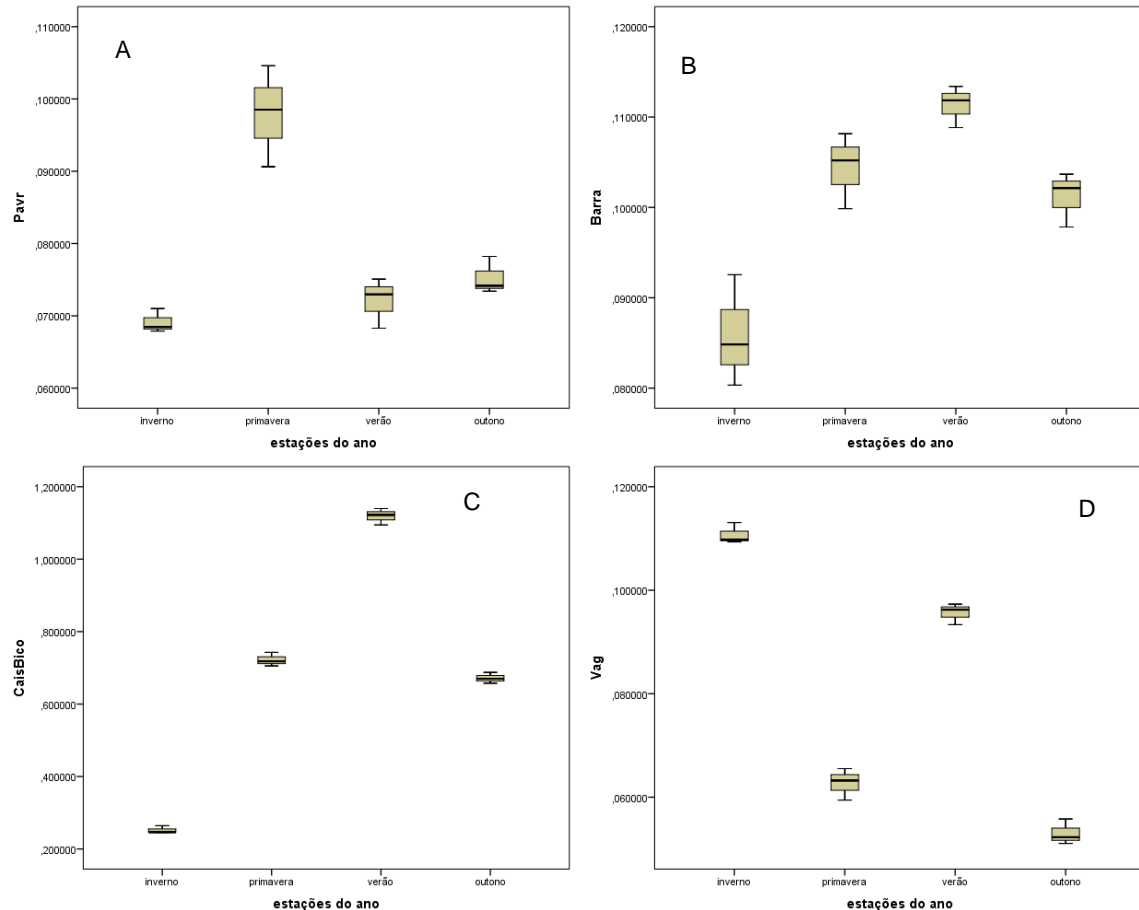


Figura 18- Concentração de Hg na fracção fina do sedimento, em ppm, no Porto de Aveiro (A), Barra (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

No outono todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Dentro do verão e do inverno também todos os locais são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Dentro da primavera Cais do Bico e Vagueira são diferentes significativamente entre si e dos outros locais de amostragem ($p < 0,001$) (Tabela 15).

RESULTADOS

Tabela 15- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na fracção fina em relação às estações do ano e locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	0,0978	1131,888	<0,001	***
Locais de amostragem	3	1,098	12705,891	<0,001	***
estações x local	9	0,0941	1089,259	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **:P<0.01; P<0,001

3.6. Garanutometria

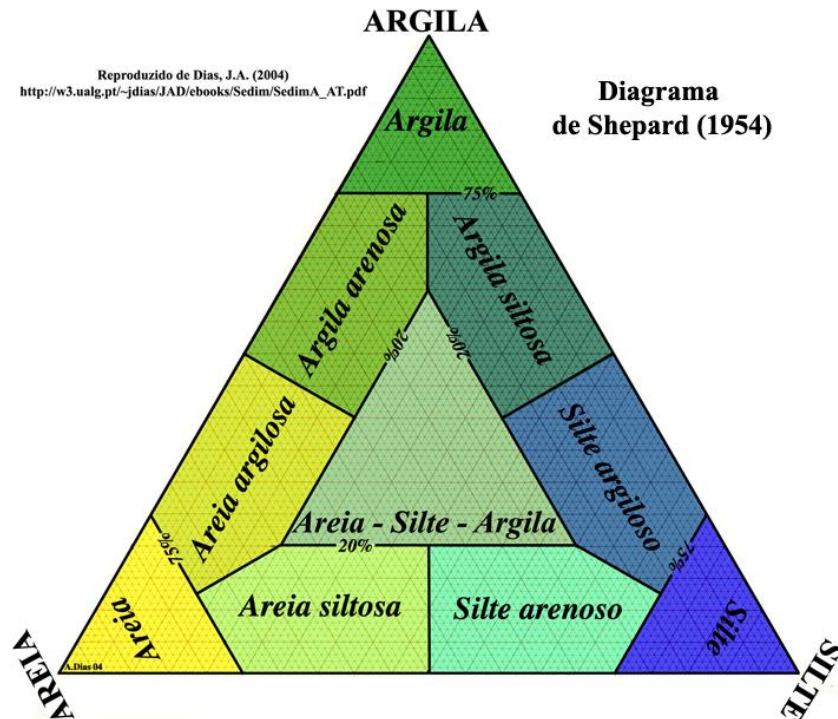


Figura 19- Diagrama de Shepard para a classificação de sedimentos. Retirado de Dias, J.A. (2004).

De acordo com o diagrama de Shepard (1954) (Figura 19), podemos classificar os sedimentos recolhidos nos locais de amostragem. Assim a Barra, com 59,30% de areia (entre 1mm e 63µm) e 12,85% de fracção fina (menor de 63µm) classifica-se como areia argilosa. A Vagueira com 95,34% de areia classifica-se como areia. O Cais do Bico com 77,15% de areia também é

RESULTADOS

classificada como areia. O Porto de Aveiro com 84,02% de areia e 10,99% de fracção fina situa-se entre areia e areia argilosa.

RESULTADOS

4.DISSCUSSÃO

DISCUSSÃO

Os estuários são ecossistemas muito dinâmicos e complexos devido à constante variação dos parâmetros físico químicos, nomeadamente salinidade, dos nutrientes e outros poluentes que provêm de descargas fluviais e antropogénicas (Perillo, 1995, Day, 1989, Miranda, 2002).

A Ria de Aveiro é um estuário que sofre descargas fluviais e antropogénicas, tendo a particularidade de, durante anos, ter ocorrido contaminação de mercúrio proveniente de um complexo industrial (Monterroso et al., 2003, Coelho et al., 2005, Hall et al., 1987, Monterroso et al., 2007). Este estuário é constituído por quatro braços principais: o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar) que se situa a Norte sendo o mais profundo, com aproximadamente 25 km de comprimento paralelos à costa; “a Ria da Murtosa” situada ao Centro e que se ramifica em diversos esteiros em frente ao bico do Muranzel; o Canal de Ílhavo localizado a Sul com 7 km de comprimento; e o Canal de Mira localizado a Sudoeste com 14 km de comprimento (Pereira, 1996). As principais fontes de água doce que afluem anualmente para a Ria de Aveiro são o Rio Antuã e o Rio Vouga. O Rio Antuã possui uma bacia hidrográfica de 146 km² e desagua no Largo do Laranjo com um caudal médio anual de 4.5 m³s⁻¹ enquanto o Rio Vouga ocupa uma área de 2425 km² e desagua na Ria através do Rio Novo do Príncipe com um caudal médio anual de 25 m³s⁻¹. O volume médio de água doce que entra na Ria em cada ciclo de maré é de 1,8 milhões de m³ (Hall et al., 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994). Possui grande desenvolvimento urbano e industrial em seu redor, e por isso sofre grandes pressões antropogénicas.

O estuário da Ria de Aveiro possui um conjunto complexo de canais de profundidade baixa a muito baixa (cerca de 1 metro), chegando aos 7 de profundidade apenas na embocadura do canal devido a drenagens. As marés são semidiurnas sendo estas a maior influência na hidrodinâmica do estuário ((Dias et al., 2000, Pato et al., 2008). Aos longo de várias décadas, sofreu pressões antropogénicas, como descargas industriais, urbanas e agrícolas, sem tratamentos específicos. Estas descargas ricas em contaminantes das indústrias, nutrientes e matéria orgânica das fontes urbanas e agrícolas, principalmente, alteram as concentrações e equilíbrio destes componentes nestes sistemas.

DISCUSSÃO

A entrada de nutrientes no estuário aumenta a produção primária, fazendo com que ocorra o processo de eutrofização. O facto de as descargas urbanas serem ricas em nutrientes, acelera este processo. A matéria em suspensão que provém dos rios e de outros efluentes deposita-se juntamente com os sedimentos formando várias camadas. Os contaminantes, principalmente o mercúrio, têm grande afinidade com a matéria orgânica e particulada. Devidas as características dos canais da Ria de Aveiro, a corrente não é muito forte e, como o volume de água que chega aos canais mais distantes durante a enchente é superior à que sai durante a vaza, ocorre acumulação de águas e sedimentos (Pato et al., 2008, Dias et al., 1999, Dias et al., 2000), proporcionando a acumulação de contaminantes e nutrientes. Quando há maior caudal, devido a chuvas, ou condições extremas de vento forte, ocorre ressuspensão dos sedimentos permitindo assim o seu transporte para outros locais do estuário (Dias et al., 2000, Pato et al., 2008).

Devido a estas características é de grande importância efectuar estudos de caracterização biogeoquímica para uma melhor compreensão dos efeitos de dispersão na alteração destes equilíbrios e o impacto no restante ecossistema, sendo tão importantes, tanto para as comunidades biológicas como para a população humana. Estes estudos permitem verificar o comportamento de nutrientes, como o fósforo e nitrogénio, do carbono e de contaminantes em geral.

A salinidade da Ria é influenciada simultaneamente pelas águas do mar e dos rios, sendo muito variável e portanto difícil estabelecer a sua distribuição. Dependendo da situação de maré e da precipitação, o valor médio de salinidade na Ria é 32, sendo 0,5 nas zonas mais afastadas da influência do mar (Pereira, 1996). Neste estudo os valores encontram-se dentro deste intervalo, sendo o valor mais baixo encontrado na Vagueira, com 5.63 ± 0.11 no Inverno, sendo os valores constantes entre todos locais. O pH não regista grandes alterações encontrando-se em todos os locais entre 7 e 8. A temperatura varia sazonalmente, entre 13°C no Inverno e 27°C na Primavera. Estes valores vão de encontro à classificação da Ria de Aveiro como estuário temperado ((Abreu et al., 1998).

DISCUSSÃO

Os nutrientes Amónia e Nitratos apresentam valores muito variados, apresentando os valores mais elevados durante a Primavera e o Verão. Estes valores não são os mesmos reportados por Lopes and Silva (2006), onde os valores mais elevados são encontrados entre o Inverno e a Primavera. O valor mais elevado encontrado por Lopes and Silva (2006) para os nitratos foi de 1.86 mg/L e neste estudo temos um valor máximo ligeiramente mais elevado, 2.2 mg/L. Também Trancoso et al. (2005) encontrou valores similares ao estudo de Lopes and Silva (2006). Considerando a Amónia, também os valores mais elevados reportados por Lopes and Silva (2006) e Trancoso et al. (2005) são inferiores aos encontrados neste estudo, cerca de 1.5 mg/L na Primavera contra 13 mg/L no Verão respectivamente. Tantos os nitritos como os fosfatos apresentam valores constantes ao longo das estações do ano, sendo que os fosfatos apresentam os seus valores mais elevados no Inverno e no Outono. Esta variação também não vai de encontro aos valores encontrados por Almeida et al. (2005), onde os valores mais elevados são encontrados durante a época mais seca. Isto pode acontecer devido a vários factores, sendo um deles o facto de o ano da colheita ter tido um Inverno relativamente seco, e o ano no geral ter sido bastante seco. Não obstante, de acordo com Esteves (1998), onde classifica o estado trófico dos lagos de acordo com as concentrações dos nitratos, nitritos e amónia, a Ria de Aveiro tem valores destes nutrientes que a classificam como Mesotrófico a ir para Eutrófico.

Analisando as clorofilas a verifica-se que os valores no geral mais elevados se encontram no Verão. Nesta estação do ano verifica-se que os valores de clorofila na Barra e Porto de Aveiro são os mais elevados e na Primavera ocorre o contrário, tendo os valores mais baixos. No Outono, a Barra destaca-se por ter os valores mais elevados de entre todas as estações, 52 mg/m³. No Inverno o mesmo ocorre com a Vagueira, mas o valor é metade, cerca de 25 mg/m³. Os valores médios mais elevados encontram-se na Primavera e no Verão e os valores médios mais baixos encontram-se no Outono e Inverno. Isto vai de encontro aos valores obtidos por Almeida et al. (2005), Lopes and Silva (2006), Lopes et al. (2007) e Pato et al. (2010). Apesar disto, os valores encontrados nos estudos anteriores são em muito inferiores aos encontrados

DISCUSSÃO

neste estudo, 0,007 mg/L (Pato et al., 2010). São também inferiores aos encontrados por Kontas (2003) na baía de Izmar na Turquia. Estas concentrações elevadas de clorofila *a* podem ter que ver com as também elevadas concentrações de nutrientes, nomeadamente de N (amónia, nitratos e nitritos) e P (fósforo), visto que as concentrações mais elevadas destes se encontram nas mesmas estações do ano. O aumento da concentração de clorofilas e a quantidade de nutrientes estão intimamente ligados com o processo de eutrofização (Lopes et al., 2007, Lopes et al., 2008, Lopes et al., 2006, Lopes et al., 2005, Statham, 2012).

Os valores de POC não apresentam muitas variações nos valores nem a nível de estações do ano nem ao nível dos locais, apesar de ocorrer diferenças estatísticas entre alguns locais. Os valores mais elevados encontram-se no Verão e Outono. No estudo de Lopes et al. (2008) os valores de POC também não apresentavam grandes variações mas, no geral, os mais elevados encontravam-se no Inverno. Em ambos os estudos as concentrações de carbono particulado são idênticas. Também Cunha et al. (2003) analisou os valores de carbono particulado no canal de Ílhavo, encontrando valores superiores ao deste estudo. As concentrações mais elevadas no Verão e no Outono poderão estar associadas às concentrações de clorofilas *a* também mais elevadas nessas estações do ano. Uncles (2000) estudou a concentração de carbono particulado no estuário de Humber, Reino Unido, e encontrou uma correlação entre a concentração de carbono orgânico particulado e a concentração de clorofila *a*, quando os níveis de POC eram mais elevados tinha ocorrido um aumento de biomassa de fitoplâncton. Apesar da matéria particulada ser um veículo muito importante para o transporte de muitos elementos, nomeadamente o carbono, o carbono orgânico particulado é uma das mais reduzidas fontes de carbono nos sistemas aquáticos. Não obstante é muito importante no ciclo do carbono, permitindo o transporte de partículas com carbono e a passagem da superfície para os sedimentos (Turnewitsch, 2007).

Além do POC, foi também analisada a quantidade de SPM presente na coluna de água. A amostragem foi efectuada em maré baixa e assim as concentrações serão superiores as concentrações encontradas em maré alta, devido à assimetria que ocorre entre a corrente e o ciclo de maré dos locais.

DISCUSSÃO

Abrantes (2005) realizou um estudo na Ria de Aveiro sobre matéria em suspensão e constatou isto mesmo. A concentração mínima de SPM encontra-se na estação Cais do Bico, 10mg/L no Inverno, e a concentração máxima na Barra, 771mg/L no Outono. As concentrações mais elevadas são encontradas na Barra e no Cais do Bico, locais onde a profundidade é inferior e a constituição dos sedimentos é ligeiramente diferente dos outros locais, sedimento mais fino. Isto denota também mais trocas entre a coluna de água e o fundo e ressuspensão de material. Esta situação vai de encontro ao cenário estudado por Abrantes (2005), apesar de os valores do estudo serem bastante inferiores aos encontrados neste estudo. No estudo de Lopes et al. (2001) as concentrações de SPM encontradas na zona do Cais do Bico variavam entre 20mg/L e 60mg/L, valores, em média, inferiores aos encontrados neste estudo. Ao contrário de Lopes et al. (2008), cujos valores de SPM, na fronteira da lagoa e o oceano, eram relativamente estáveis no Inverno e no Verão e muito inferiores, entre os 20mg/L e os 30mg/L, neste estudo, na Barra, verifica-se que o Inverno tem os valores mais baixos, cerca de 20mg/L, e o Verão e Outono os valores mais elevados, 130mg/L e 771mg/L respectivamente. A zona da Vagueira, sendo um canal estreito e com sedimentos mais grosseiros, tem mais corrente, o que pode influenciar os valores de SPM e o facto de serem mais baixos do que nos outros locais (Lopes et al., 2001)(Abrantes,2005). O Cais do Bico e a Barra são zonas de baixa profundidade, onde existe influência do vento e das marés, além de o Cais do Bico se encontrar próximo de um rio (Dias et al., 1999, Dias et al., 2000, Lopes et al., 2001). Os valores na Zona do Porto de Aveiro podem ser explicados pelo facto de, apesar de ser uma zona relativamente funda, é também uma zona onde passam muitas embarcações de grandes e pequenas dimensões. O Outono deste ano teve um grande temporal antes da recolha das amostras, o que também pode explicar a ressuspensão de partículas.

Após a quantificação de SPM nos filtros, procedeu-se a análise de Hg. Verificou-se que no geral o local de amostragem Cais do Bico, que fica no Largo do Laranjo, é onde se encontra as maiores concentrações de Hg. Este local fica nas imediações onde a fábrica de soda caustica despejava os seus resíduos entre 1950 e 1994 (Monterroso et al., 2003, Monterroso et al., 2007, Abreu et al., 1998,

DISCUSSÃO

Pereira et al., 1998a, Pereira et al., 1998b). De facto, Monterroso et al. (2003) efectuou um estudo no Canal do Chegado, no Largo do Laranjo, onde obteve valores de cerca de 8 ng/mg de Hg no SPM, enquanto neste estudo foram encontrados valores superiores, chegou a cerca de 86ng/mg no Verão. Mieirol et al. (2011) reportou também valores de Hg superiores na zona do Laranjo comparando com outros locais de amostragem. Considerando os outros locais de amostragem os valores mais baixos são encontrados na Vagueira, Barra com valores ligeiramente superiores e o Porto de Aveiro ainda mais elevados. Esta situação foi a também encontrada por Coelho et al. (2005), onde estudou o comportamento das macroalgas a um gradiente de Hg. Denota-se que as concentrações diminuem com o afastamento do local das descargas da zona industrial de Estarreja, indo de encontro com outros autores (Ahmad et al., 2011, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2007, Pereira et al., 1998b). Também (Pato et al., 2010) encontrou valores de Hg em SPM superiores no Inverno, ao contrário deste estudo. Isto pode ser explicado pelo facto de o Inverno ter sido mais seco, sem grandes descargas fluviais que permitam a ressuspensão de partículas.

Além de o Hg se encontrar no SPM, por quem tem maior afinidade (Pereira et al., 1998a, Abreu et al., 1998), também se encontra dissolvido na água. Também estas análises foram efectuadas neste estudo, obtendo-se valores mínimos de 0.02ng/ml na Barra durante o Outono e máximos de 0.17n/ml no Cais do Bico na Primavera. Estes resultados têm uma vez mais que ver com o facto de o Cais do Bico se encontrar perto da zona mais afectada pelas descargas de Hg da zona industrial durante décadas. Outros autores encontraram o mesmo cenário nos seus estudos (Guilherme et al., 2008a, Guilherme et al., 2008b). Ahmad et al. (2011) obteve valores para o Hg dissolvido na zona do Laranjo relativamente superiores ao deste estudo, 186ng/L de valor mínimo contra 170ng/L respectivamente.

Os sedimentos são o maior reservatório de Hg, dadas as afinidades deste com a matéria orgânica e a facilidade de se depositar (Abreu et al., 1998, Pereira et al., 1998a). Os primeiros estudos de sedimentos na Ria de Aveiro foram efectuados na década de 1980 por Hall (1985), entre outros. Este reportou, nos locais mais afectados pela contaminação de Hg, 850 mg Hg Kg⁻¹ em sedimentos.

DISCUSSÃO

À medida que a distância ao local aumenta, a concentração de Hg diminui (Pereira et al., 1998a). Lucas et. al (1986) reportou valores médios de Hg em sedimentos no resto da lagoa de $0.7\mu\text{g/g}$. Vários autores reportam também esta tendência na diminuição da concentração de Hg nos sedimentos à medida que se afasta da fonte de contaminação (Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2009, Coelho et al., 2007, Mieiro et al., 2011). Tavares et al. (2011) estudou os efeitos do Hg no organismo *Liza aurata* em dos estuários, Mondego e Ria de Aveiro, e verificou diferenças elevadas nas concentrações de Hg nos sedimentos entre os dois, 0.1ng/mg no Mondego contra 5.2ng/mg no Laranjo, Ria de Aveiro. Estes valores mostram que a Ria de Aveiro é um dos locais mais poluídos com Hg. Apesar das tendências mostradas por estes estudos, as concentrações encontradas são, em geral, inferiores às encontradas neste estudo. O cais do Bico é o local que tem as maiores concentrações de Hg e a Vagueira as menores. As concentrações são mais elevadas no sedimento mais fino, sendo isto explicado pela afinidade do Hg a estas partículas. (Nilin et al., 2012) verificou, num estudo em 2010, concentrações de Hg no sedimento próximas as encontradas neste estudo, 28.54ng/mg no Largo do Laranjo e 7.25ng/mg na Barra, 25ng/mg no Cais do Bico e 3ng/mg na Barra respectivamente. Tendo em conta estes resultados e comparando com os resultados obtidos por Lucas et al (1986), onde a média de Hg nos sedimentos no resto da lagoa seria de 0.07ng/mg , há evidências de que o Hg foi transportado e se encontra disperso no resto da lagoa. Outros estudos efectuados na Ria de Aveiro mostram isto mesmo através de estudos hidrológicos entre outros (Abreu et al., 1998, Araújo et al., 2008, Coelho et al., 2009, Dias et al., 2000).

Todos estes resultados evidenciam uma dispersão nítida dos elementos existentes no estuário da Ria de Aveiro, nomeadamente do Hg. Os elementos aqui estudados, nutrientes, clorofila *a* entre outros, interagem uns com os outros procurando um equilíbrio que satisfaça todas as necessidades do meio. Uns em maior ou menor concentração podem ser limitantes para outros. Por exemplo, apesar de existir concentrações elevadas de nitrogénio, o facto de o fosfato ocorrer em baixas concentrações limita a produção primária, sendo neste estudo traduzida pela clorofila *a* (Day, 1989). As quantidades de matéria orgânica, a

DISCUSSÃO

granulometria dos sedimentos, a hidrodinâmica do estuário, as condições atmosféricas, os parâmetros físico-químicos, todos eles se influenciam uns aos outros e a concentração de Hg encontrada em cada uma dessas frações.

5.CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

Os estuários em geral, a Ria de Aveiro em particular, são ecossistemas de natureza muito complexa. Todos os processos que actuam nestes sistemas encontram-se interligados uns com os outros, tornando difícil efectuar programas de qualidade ambiental. Os parâmetros físico-químicos são relativamente estáveis, já não se podendo dizer o mesmo dos outros elementos. A sazonalidade mostra ser um ponto importante e influente no modo como os processos se desencadeiam, visto que, a maior ou menor descarga de nutrientes e outros elementos antropogénicos, a ressuspensão de partículas e sedimentos, em muito depende do vento, da pluviosidade e das descargas fluviais.

Também os locais de amostragem têm influência nos resultados, nomeadamente no que concerne contaminantes como o Hg. A natureza dos sedimentos, o rácio de fracção fina e areia, a distância a fontes de contaminação, como o Cais do Bico em relação ao complexo industrial e a Vagueira com as influências agrícolas, todos estes factores podem alterar os dados em conformidades com outros factores. Verificou-se também que o transporte de contaminantes em associação com as partículas em suspensão é muito importante. Os dados mostram que, comparando os resultados obtidos nos primeiros estudos, ocorreu dispersão de Hg e a concentração aumentou noutros pontos do estuário.

6.BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- ABREU, S. N., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2000. Accumulation of Mercury in Sea Bass from a Contaminated Lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 40, 293-297.
- ABREU, S. N., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 1998. The use of a mathematical model to evaluate mercury accumulation in sediments and recovery time in a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Water Science and Technology*, 37, 33-38.
- AHMAD, I., MARIA, V. L., OLIVEIRA, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2008. DNA damage and lipid peroxidation vs. protection responses in the gill of *Dicentrarchus labrax* L. from a contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Science of The Total Environment*, 406, 298-307.
- AHMAD, I., MOHMOOD, I., MIEIRO, C. L., COELHO, J. P., PACHECO, M., SANTOS, M. A., DUARTE, A. C. & PEREIRA, E. 2011. Lipid peroxidation vs. antioxidant modulation in the bivalve *Scrobicularia plana* in response to environmental mercury—Organ specificities and age effect. *Aquatic Toxicology*, 103, 150-158.
- ALMEIDA, M. A., CUNHA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 2005. Relationship of bacterioplankton production with primary production and respiration in a shallow estuarine system (Ria de Aveiro, NW Portugal). *Microbiological Research*, 160, 315-328.
- ANTUNES, P. & GIL, O. 2004. PCB and DDT contamination in cultivated and wild sea bass from Ria de Aveiro, Portugal. *Chemosphere*, 54, 1503-1507.
- ARAÚJO, I. B., DIAS, J. M. & PUGH, D. T. 2008. Model simulations of tidal changes in a coastal lagoon, the Ria de Aveiro (Portugal). *Continental Shelf Research*, 28, 1010-1025.
- BAUMGARTEN, M. D. G. 2001. NUTRIENTES NA COLUNA DA ÁGUA E NA ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS DE UMA ENSEADA RASA ESTUARINA COM APORTES DE ORIGEM ANTRÓPICA (RS-BRASIL).
- CASTRO, H., RAMALHEIRA, F., QUINTINO, V. & RODRIGUES, A. M. 2006. Amphipod acute and chronic sediment toxicity assessment in estuarine environmental monitoring: An example from Ria de Aveiro, NW Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 53, 91-99.
- COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. & PARDAL, M. A. 2005. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65, 492-500.
- COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2009. Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: Possible effects of eutrophication. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 358-365.
- COELHO, J. P., POLICARPO, E., PARDAL, M. A., MILLWARD, G. E., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 2007. Mercury contamination in invertebrate biota in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 54, 475-480.

BIBLIOGRAFIA

- COELHO, J. P., ROSA, M., PEREIRA, E., DUARTE, A. & PARDAL, M. A. 2006. Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69, 629-635.
- CUNHA, M. A., ALMEIDA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 1999. Compartments of oxygen consumption in a tidal mesotrophic estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Acta Oecologica*, 20, 227-235.
- CUNHA, M. A., ALMEIDA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 2003. Ectoenzymatic activity and glucose heterotrophic metabolism in a shallow estuary (Ria de Aveiro, Portugal): influence of bed sediments and salt marshes. *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S97-S107.
- CUNHA, M. A., PEDRO, R., ALMEIDA, M. A. & SILVA, M. H. 2005a. Activity and growth efficiency of heterotrophic bacteria in a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal). *Microbiological Research*, 160, 279-290.
- CUNHA, M. R., MOREIRA, M. H. & SORBE, J. C. 2000. Predicting amphipods' brood size variation in brackish environments: an empirical model for *Corophium multisetosum* Stock, 1952 (Corophiidae) in Ria de Aveiro (NW Portugal). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 248, 207-223.
- CUNHA, T., HALL, A. & QUEIROGA, H. 2005b. Estimation of the *Diopatra neapolitana* annual harvest resulting from digging activity in Canal de Mira, Ria de Aveiro. *Fisheries Research*, 76, 56-66.
- DAY, J. H. 1981. *Estuarine Ecology with particular reference to southern Africa*. A.A, Balkema, Rotterdam.
- DAY, J. H. 1989. *Estuarine Ecology*.
- DIAS, J. M., LOPES, J. & DEKEYSER, I. 1999. Hydrological characterisation of Ria de Aveiro, Portugal, in early summer. *Oceanologica Acta*, 22, 473-485.
- DIAS, J. M. & LOPES, J. F. 2006. Implementation and assessment of hydrodynamic, salt and heat transport models: The case of Ria de Aveiro Lagoon (Portugal). *Environmental Modelling & Software*, 21, 1-15.
- DIAS, J. M., LOPES, J. F. & DEKEYSER, I. 2000. Tidal propagation in Ria de Aveiro Lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 25, 369-374.
- EIRA, C., TORRES, J., MIQUEL, J., VAQUEIRO, J., SOARES, A. M. V. M. & VINGADA, J. 2009. Trace element concentrations in *Proteocephalus macrocephalus* (Cestoda) and *Anguillicola crassus* (Nematoda) in comparison to their fish host, *Anguilla anguilla* in Ria de Aveiro, Portugal. *Science of The Total Environment*, 407, 991-998.
- ELLIOTT, M. & MCLUSKY, D. S. 2002. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 815-827.
- ESTEVES, F. 1998. Fundamentos de Limnologia.
- FIGUEIREDO DA SILVA, J., DUCK, R. W. & CATARINO, J. B. 2009. Nutrient retention in the sediments and the submerged aquatic vegetation of the coastal lagoon of the Ria de Aveiro, Portugal. *Journal of Sea Research*, 62, 276-285.
- FITZGERALD, W. F. & GILL, G. A. 1979. Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis. *Analytical Chemistry*, 51, 1714-1720.

BIBLIOGRAFIA

- GÉNIO, L., SOUSA, A., VAZ, N., DIAS, J. M. & BARROSO, C. 2008. Effect of low salinity on the survival of recently hatched veliger of *Nassarius reticulatus* (L.) in estuarine habitats: A case study of Ria de Aveiro. *Journal of Sea Research*, 59, 133-143.
- GUILHERME, S., VÁLEGA, M., PEREIRA, M. E., SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 2008a. Antioxidant and biotransformation responses in *Liza aurata* under environmental mercury exposure – Relationship with mercury accumulation and implications for public health. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 845-859.
- GUILHERME, S., VÁLEGA, M., PEREIRA, M. E., SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 2008b. Erythrocytic nuclear abnormalities in wild and caged fish (*Liza aurata*) along an environmental mercury contamination gradient. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 411-421.
- HALL, A., DA COSTA DUARTE, A., MATOS CALDEIRA, M. T. & BATISTA LUCAS, M. F. 1987. Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of The Total Environment*, 64, 75-87.
- HENRIQUES, I. S., ALMEIDA, A., CUNHA, Â. & CORREIA, A. 2004. Molecular sequence analysis of prokaryotic diversity in the middle and outer sections of the Portuguese estuary Ria de Aveiro. *FEMS Microbiology Ecology*, 49, 269-279.
- HENRIQUES, I. S., ALVES, A., TACÃO, M., ALMEIDA, A., CUNHA, Â. & CORREIA, A. 2006. Seasonal and spatial variability of free-living bacterial community composition along an estuarine gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68, 139-148.
- LEANDRO, S. M., MORGADO, F., PEREIRA, F. & QUEIROGA, H. 2007. Temporal changes of abundance, biomass and production of copepod community in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74, 215-222.
- LIMA, G. 2007. *Caracterização sedimentológica e dos padrões de circulação e mistura do estuário do Rio Jacuipe- Litoral Norte do Estado da Bahia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia.
- LOPES, C. B., LILLEBØ, A. I., DIAS, J. M., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2007. Nutrient dynamics and seasonal succession of phytoplankton assemblages in a Southern European Estuary: Ria de Aveiro, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 480-490.
- LOPES, C. B., LILLEBØ, A. I., PATO, P., DIAS, J. M., RODRIGUES, S. M., PEREIRA, E. & DUARTE, A. C. 2008. Inputs of organic carbon from Ria de Aveiro coastal lagoon to the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79, 751-757.
- LOPES, J. F., ALMEIDA, M. A. & CUNHA, M. A. 2010. Modelling the ecological patterns of a temperate lagoon in a very wet spring season. *Ecological Modelling*, 221, 2302-2322.
- LOPES, J. F. & DIAS, J. M. 2007. Residual circulation and sediment distribution in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Journal of Marine Systems*, 68, 507-528.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M., CARDOSO, A. C. & SILVA, C. I. V. 2005. The water quality of the Ria de Aveiro lagoon, Portugal: From the observations to the

- implementation of a numerical model. *Marine Environmental Research*, 60, 594-628.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M. & DEKEYSER, I. 2001. Influence of tides and river inputs on suspended sediment transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 26, 729-734.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M. & DEKEYSER, I. 2006. Numerical modelling of cohesive sediments transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Journal of Hydrology*, 319, 176-198.
- LOPES, J. F. & SILVA, C. 2006. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Ria de Aveiro lagoon. *Ecological Modelling*, 197, 67-88.
- MARIA, V. L., AHMAD, I., OLIVEIRA, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2009. Wild juvenile *Dicentrarchus labrax* L. liver antioxidant and damage responses at Aveiro Lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1861-1870.
- MASON, R. P., ROLFHUS, K. R. & FITZGERALD, W. F. 1998. Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry*, 61, 37-53.
- MENDES, S., FERNÁNDEZ-GÓMEZ, M. J., RESENDE, P., JORGE PEREIRA, M., GALINDO-VILLARDÓN, M. P. & AZEITEIRO, U. M. 2009. Spatio-temporal structure of diatom assemblages in a temperate estuary. A STATICO analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 637-644.
- MIEIRO, C. L., DUARTE, A. C., PEREIRA, M. E. & PACHECO, M. 2011. Mercury accumulation patterns and biochemical endpoints in wild fish (*Liza aurata*): A multi-organ approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 2225-2232.
- MIRANDA, B. M. C. B. K. L. B. 2002. *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*, São Paulo.
- MONTERROSO, P., ABREU, S. N., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2003. Estimation of Cu, Cd and Hg transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro). *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S351-S357.
- MONTERROSO, P., PATO, P., PEREIRA, M. E., MILLWARD, G. E., VALE, C. & DUARTE, A. 2007. Metal-contaminated sediments in a semi-closed basin: Implications for recovery. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 148-158.
- MORGADO, F., ANTUNES, C. & PASTORINHO, R. 2003. Distribution and patterns of emergence of suprabenthic and pelagic crustaceans in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S205-S217.
- MUCHA, A. P. & COSTA, M. H. 1999. Macrozoobenthic community structure in two Portuguese estuaries: Relationship with organic enrichment and nutrient gradients. *Acta Oecologica*, 20, 363-376.
- NILIN, J., PESTANA, J. L. T., FERREIRA, N. G., LOUREIRO, S., COSTA-LOTUFO, L. V. & SOARES, A. M. V. M. 2012. Physiological responses of the European cockle *Cerastoderma edule* (Bivalvia: Cardidae) as indicators of coastal lagoon pollution. *Science of The Total Environment*, 435-436, 44-52.

BIBLIOGRAFIA

- NUNES, M., COELHO, J. P., CARDOSO, P. G., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2008. The macrobenthic community along a mercury contamination in a temperate estuarine system (Ria de Aveiro, Portugal). *Science of The Total Environment*, 405, 186-194.
- OFFICER, C. B. & LYNCH, D. R. 1981. Dynamics of mixing in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12, 525-533.
- OLIVEIRA, M., AHMAD, I., MARIA, V. L., FERREIRA, C. S. S., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010a. Evaluation of oxidative DNA lesions in plasma and nuclear abnormalities in erythrocytes of wild fish (*Liza aurata*) as an integrated approach to genotoxicity assessment. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 703, 83-89.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010b. Seasonal *Liza aurata* tissue-specific DNA integrity in a multi-contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1755-1761.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2009. Contamination assessment of a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal) using defence and damage biochemical indicators in gill of *Liza aurata* – An integrated biomarker approach. *Environmental Pollution*, 157, 959-967.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., TELES, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010c. Golden grey mullet and sea bass oxidative DNA damage and clastogenic/aneugenic responses in a contaminated coastal lagoon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 1907-1913.
- PATO, P., LOPES, C., VÁLEGA, M., LILLEBØ, A. I., DIAS, J. M., PEREIRA, E. & DUARTE, A. C. 2008. Mercury fluxes between an impacted coastal lagoon and the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76, 787-796.
- PATO, P., OTERO, M., VÁLEGA, M., LOPES, C. B., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 2010. Mercury partition in the interface between a contaminated lagoon and the ocean: The role of particulate load and composition. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1658-1666.
- PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C., MILLWARD, G. E., ABREU, S. N. & VALE, C. 1998a. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Science and Technology*, 37, 125-130.
- PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C., MILLWARD, G. E., VALE, C. & ABREU, S. N. 1998b. Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's Lagoon, Portugal. *Science of The Total Environment*, 213, 157-163.
- PERILLO, G. M. E. 1995. Chapter 1 Geomorphology and Sedimentology of Estuaries: An Introduction. In: PERILLO, G. M. E. (ed.) *Developments in Sedimentology*. Elsevier.
- PRITCHARD, D. W. 1967. Observations of Circulation in Coastal Plain Estuaries. *Publication of the American Association for the Advancement of Science*, 37.
- RÉ, P. M. A. B. 2000. *Biologia Marinha*.

BIBLIOGRAFIA

- RODRIGUES, A. M., QUINTINO, V., SAMPAIO, L., FREITAS, R. & NEVES, R. 2011. Benthic biodiversity patterns in Ria de Aveiro, Western Portugal: Environmental-biological relationships. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 95, 338-348.
- RODRIGUES, M., OLIVEIRA, A., QUEIROGA, H. & BROTAS, V. 2012. Seasonal and diurnal water quality and ecological dynamics along a salinity gradient (Mira channel, Aveiro lagoon, Portugal). *Procedia Environmental Sciences*, 13, 899-918.
- RODRIGUES, M., OLIVEIRA, A., QUEIROGA, H., FORTUNATO, A. B. & ZHANG, Y. J. 2009. Three-dimensional modeling of the lower trophic levels in the Ria de Aveiro (Portugal). *Ecological Modelling*, 220, 1274-1290.
- SANTOS, A. M. T. D. & COIMBRA, J. 1995. Growth and production of raft-cultured *Mytilus edulis* L., in Ria de Aveiro: gonad symbiotic infestation. *Aquaculture*, 132, 195-211.
- SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 1995. Mutagenicity of cyclophosphamide and kraft mill effluent and sediment on the eel *Anguilla anguilla* L. *Science of The Total Environment*, 171, 127-130.
- SERÔDIO, J., VIEIRA, S. & CRUZ, S. 2008. Photosynthetic activity, photoprotection and photoinhibition in intertidal microphytobenthos as studied in situ using variable chlorophyll fluorescence. *Continental Shelf Research*, 28, 1363-1375.
- STATHAM, P. J. 2012. Nutrients in estuaries — An overview and the potential impacts of climate change. *Science of The Total Environment*, 434, 213-227.
- TAVARES, S., OLIVEIRA, H., COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2011. Lifespan mercury accumulation pattern in *Liza aurata*: Evidence from two southern European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 94, 315-321.
- TRANCOSO, A. R., SARAIVA, S., FERNANDES, L., PINA, P., LEITÃO, P. & NEVES, R. 2005. Modelling macroalgae using a 3D hydrodynamic-ecological model in a shallow, temperate estuary. *Ecological Modelling*, 187, 232-246.
- TROUSSELLIER, M., GOT, P., BOUVY, M., M'BOUP, M., ARFI, R., LEBIHAN, F., MONFORT, P., CORBIN, D. & BERNARD, C. 2004. Water quality and health status of the Senegal River estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 852-862.
- VÁLEGA, M., LILLEBØ, A. I., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2008. Long-term effects of mercury in a salt marsh: Hysteresis in the distribution of vegetation following recovery from contamination. *Chemosphere*, 71, 765-772.

7.ANEXO I

ANEXO II

ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA “Revista de Gestão Costeira Integrada/Journal of Integrated Coastal Zone Management

QUALIDADE DA ÁGUA E DISPERSÃO DE MERCÚRIO EM FUNÇÃO DO MATERIAL COESIVO EM SUSPENSÃO NA RIA DE AVEIRO (PORTUGAL)

FIGUEIREDO, A. R., & A.M.V M. SOARES & MORGADO, F.

CESAM & Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro

RESUMO

Palavras chave: material coesivo, dispersão de mercúrio, matéria orgânica particulada, Carbono orgânico particulado, matéria orgânica, ecossistema estuarino, Ria de Aveiro

INTRODUÇÃO

A qualidade da água em águas costeiras é dependente das propriedades do material coesivo em suspensão (partículas em suspensão, matéria particulada em suspensão), que medeia a produtividade primária os ciclos biogeoquímicos a dispersão de poluentes e assim, a sustentabilidade do ecossistema. A matéria particulada em suspensão determina a turbidez que restringe a produção primária; gera anoxia nos sistemas bênticos influenciando as trocas biogeoquímicas e a produtividade bentónica. A matéria particulada em suspensão nos sistemas estuarinos está na forma de flocos (agregados de baixa densidade feitas de matéria orgânica, matéria inorgânica, e água), que são os portadores de carbono particulado (COP), através do sistema estuarino. A concentração e as propriedades da matéria particulada em suspensão em regiões de forte agitação de maré são controlados por uma combinação de ressuspensão e advecção, ambos os quais possuem variabilidade espacial e temporal forte (Jago et al., 2006). As zonas costeiras apresentam diferenças

significativas nas propriedades dos flocos de enchentes e vazantes, associado às marés e estão associados com diferenças importantes nos fluxos de partículas, às quais se associam as variações adicionais associados com efeitos sazonais (Jago et al., 2006). Os parâmetros físicos e químicos são também de grande importância no que respeita os processos ecológicos que ocorrem num estuário. Alguns destes factores são a temperatura, o pH, os nutrientes, o carbono orgânico particulado (POC) e em suspensão (DOC), matéria particulada em suspensão (SPM), teor em clorofilas, entre outros. O uso de múltiplos indicadores no estudo da biogeoquímica da matéria orgânica justificam-se assim devido a grande diversidade de fontes de matéria orgânica, que inclui, além da produção interna, aportes terrestres/fluviais e antrópicos; diferenças significativas na reactividade da matéria orgânica em função da sua origem; variabilidade espacial e temporal que influenciam a composição da matéria orgânica. As linhas de água são caminhos de transferência da matéria orgânica particulada e dissolvida através dos rios. Eles exibem uma ampla variação em termos de diversidade, geomorfologia, geoquímica da bacia de drenagem e fluxo fluvial. Por outro lado estes ecossistemas são extremamente dinâmicos, caracterizados pelo forte gradiente físico-químico, alta actividade biológica e intensa sedimentação e ressuspensão de materiais. A matéria orgânica (MO) em ambientes naturais, apresentada na forma particulada ou dissolvida, é utilizada como fonte de energia, nutrição, formação de depósitos fósseis e registo das condições ambientais, além de ser um importante suporte geoquímico para o transporte de metais e outros poluentes. O transporte fluvial da MO do ambiente terrestre para o ambiente aquático representa uma ligação importante dos ciclos globais de elementos bioactivos, que modula a biosfera ao longo do tempo geológico e suporta de uma maneira significativa as actividades heterotróficas dentro dos ecossistemas. A matéria orgânica particulada consiste em detritos vegetais, matéria orgânica do solo, invertebrados, entre outros, sendo muito importante na cadeia alimentar detritívora dos ecossistemas aquáticos. O carbono orgânico dissolvido é uma das principais fracções da matéria orgânica, que se constitui em fonte de energia nos ambientes aquáticos, apresentando um importante papel nos processos biogeoquímicos globais. O transporte de carbono orgânico através dos rios e linhas de água é um processo importante no ciclo global do carbono. Promovendo o transporte do carbono orgânico terrestre seja transportado para ambientes oceânicos, principalmente através dos rios e da atmosfera. Além disso, o carbono orgânico total, de origem natural, composto de carbono orgânico

dissolvido e carbono orgânico particulado, não é apenas um componente importante associado à qualidade da água do córrego, mas também um indicador da contaminação orgânica.

O carbono presente em águas naturais pode ser classificado em carbono orgânico e carbono inorgânico. Os carbonos orgânicos são diferenciados em carbono orgânico particulado e carbono orgânico dissolvido. Este último é definido como aquele capaz de passar por uma membrana de 0,45 µm de abertura de poro. A matéria orgânica ou carbono orgânico, nos ecossistemas aquático ou terrestre, apresenta-se de várias formas que incluem os organismos vivos (biomassa), o material particulado morto (detritos) e a matéria orgânica dissolvida. Em ambientes aquáticos a matéria orgânica natural é uma mistura complexa de substâncias resultantes de diversos processos como a degradação da biomassa aquática e do solo, actividades químicas e biológicas de sedimentos, e acção lixiviante da chuva. Correlações positivas entre as concentrações de certos poluentes orgânicos e o carbono total têm sido relatados previamente. Em geral, o DOC pode aumentar a solubilidade e, portanto, a mobilidade dos contaminantes orgânicos, enquanto o carbono particulado pode agir como um transportador para transportar produtos químicos orgânicos. As actividades antrópicas geram grandes quantidades de poluentes orgânicos que podem ser transportados pelas linhas de água e pelos rios, pelo que a quantificação de carbono orgânico constitui um importante contributo para a compreensão dos processos de transporte e destino de poluentes orgânicos.

O estudo da interacção entre os metais e a matéria orgânica dissolvida natural (DOC) tem sido de extrema importância para entender a toxicidade, a biodisponibilidade e o transporte dos metais em águas naturais. Sabe-se que tanto carbono orgânico particulado como o dissolvido desempenha um significativo papel no ciclo biogeoquímico de Hg em ambientes aquáticos. Estudos da relação entre a biodisponibilidade de Hg e a presença de carbono orgânico dissolvido (COD) têm demonstrado que o COD actua como controlador da biodisponibilidade de Hg no processo de metilação. Quanto maior a concentração de COD na água, menor é a biodisponibilidade de Hg, e essa redução é mais pronunciada sob pH neutro do que sob condições ácidas. Tem sido referido que cerca de 50-60% do Hg presente em linhas de água devem estar associados à matéria orgânica e/ou material particulado em suspensão. Portanto para a compreensão do comportamento do Hg em

linhas de água é necessário não só conhecer sua especiação como também realizar uma qualificação e quantificação da matéria orgânica dissolvida.

São muitos os estudos efectuados na Ria de Aveiro em diversos domínios de abordagem, água, sedimentos e organismos. Assim, alguns exemplos de trabalhos realizados no âmbito da análise de águas são (Lopes et al., 2007, Lopes et al., 2008, Dias et al., 1999, Dias et al., 2000, Dias and Lopes, 2006, Cunha et al., 1999, Pato et al., 2008, Pato et al., 2010, Trancoso et al., 2005, Rodrigues et al., 2012, Mucha and Costa, 1999, Lopes et al., 2010, Lopes et al., 2005, Lopes et al., 2001, Lopes and Silva, 2006, Serôdio et al., 2008, Mendes et al., 2009, Almeida et al., 2005, Lopes and Dias, 2007, Araújo et al., 2008, Génio et al., 2008). Estes trabalhos englobam análises a variados parâmetros como matéria em suspensão, hidrodinâmica, correntes, salinidade, temperatura, nutrientes, oxigénio dissolvido e o impacto destes nos organismos e ecossistema em geral. Considerando análises de sedimentos e de metais temos como exemplos (Abreu et al., 1998, Lopes et al., 2001, Figueiredo da Silva et al., 2009, Castro et al., 2006, Pereira et al., 1998a, Abreu et al., 2000, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2009, Coelho et al., 2007, Coelho et al., 2006, Monterroso et al., 2003, Monterroso et al., 2007, Nunes et al., 2008, Antunes and Gil, 2004, Guilherme et al., 2008b). Com a modernização da tecnologia foi possível fazer estudos para verificar os efeitos dos contaminantes nos organismos. Como estudos de genotoxicidade temos como exemplos (Abreu et al., 2000, Ahmad et al., 2008, Ahmad et al., 2011, Antunes and Gil, 2004, Castro et al., 2006, Guilherme et al., 2008a, Guilherme et al., 2008b, Maria et al., 2009, Oliveira et al., 2010a, Oliveira et al., 2010b, Oliveira et al., 2010c, Oliveira et al., 2009, Santos and Pacheco, 1995). Outros estudos foram efectuados na Ria de Aveiro, nomeadamente estudos das comunidades de organismos, tais como (Santos and Coimbra, 1995, Henriques et al., 2004, Henriques et al., 2006, Rodrigues et al., 2011, Rodrigues et al., 2009, Leandro et al., 2007, Morgado et al., 2003, Cunha et al., 2000, Eira et al., 2009, Cunha et al., 2003, Cunha et al., 2005a, Cunha et al., 2005b). Os estudos de caracterização biogeoquímica dos ecossistemas estuarinos revestem-se de grande importância para análise da qualidade da água e dispersão de contaminantes em função do material coesivo em suspensão e para uma melhor compreensão dos efeitos de dispersão na alteração destes equilíbrios e o impacto no

restante ecossistema, sendo tão importantes, tanto para as comunidades biológicas como para a população humana.

Hipóteses a testar

É possível estabelecer um programa de caracterização de qualidade ambiental para ecossistemas estuarinos com base em dados biogeoquímicos?

As respostas (intensidade e natureza) são diferentes em função das diferentes características ambientais dos locais de amostragem?

Qual a importância do transporte de contaminantes em associação com as partículas em suspensão?

Qual a influência da sazonalidade neste processo?

Objectivos gerais

O objectivo deste trabalho foi, em primeiro lugar, o de efectuar uma caracterização biogeoquímica da Ria da Aveiro, por estações do ano em locais estrategicamente escolhidos para representar as principais zonas do estuário. Em segundo lugar, de modo a obter informação acerca da relação das características hidrodinâmicas da Ria de Aveiro, o ciclo do carbono e as comunidades biológicas. Procurou também efectuar uma análise da influência destes factores na dispersão de contaminantes neste ecossistema estuarino estudando a determinação da concentração e dispersão de mercúrio na água e sedimentos.

Objectivos específicos

i) Determinação dos valores de carbono orgânico particulado (POC) em quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

ii) Determinação dos valores de matéria particulada em suspensão nas quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

iii) Determinação da granulometria do sedimento nos quatro locais de amostragem

iv) Determinação dos valores de Hg no sedimento e coluna de água, nas quatro estações do ano e nos quatro locais de amostragem.

MATERIAIS & MÉTODOS

Área de estudo

A Ria de Aveiro (Figura 6) é uma laguna costeira situada na Região Centro de Portugal com o comprimento de 45 km, segundo o eixo longitudinal e largura máxima de 8.5 km (Largo do Laranjo a sul da Murtosa), que resultou de uma volumosa deposição de aluviões numa extensa baía que se desenvolveu entre Espinho e o Cabo Mondego (Barrosa, 1985). A Ria possui uma única comunicação com o Oceano Atlântico que consiste numa abertura de dimensões reduzidas, situada na Barra, que é mantida aberta artificialmente através de dragagens regulares, permitindo que o canal continue navegável e se mantenha o contacto da água doce com a água salgada (Barrosa, 1985). Na abertura, localizada na entrada da Barra, a amplitude das marés varia entre 0.8 e 3.5 m determinando a extensão da área molhada, que é de aproximadamente 45 km² em preia-mar e 43 km² em baixa-mar (Hall et al., 1985).

Este estuário é constituído por quatro braços principais: o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar) que se situa a Norte sendo o mais profundo, com aproximadamente 25 km de comprimento paralelos à costa; “a Ria da Murtosa” situada ao Centro e que se ramifica em diversos esteiros em frente ao bico do Muranzel; o Canal de Ílhavo localizado a Sul com 7 km de comprimento; e o Canal de Mira localizado a Sudoeste com 14 km de comprimento (Pereira, 1996).

As principais fontes de água doce que afluem anualmente para a Ria de Aveiro são o Rio Antuã e o Rio Vouga. O Rio Antuã possui uma bacia hidrográfica de 146 km² e desagua no Largo do Laranjo com um caudal médio anual de 4.5 m³s⁻¹ enquanto o Rio Vouga ocupa uma área de 2425 km² e desagua na Ria através do Rio Novo do Príncipe com um caudal médio anual de 25 m³s⁻¹. O volume médio de água doce que entra na Ria

em cada ciclo de maré é de 1,8 milhões de m³ (Hall et al., 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994)

Estratégia de amostragem

Devido a todas as características anteriormente descritas da Ria de Aveiro, quatro locais de amostragem foram estrategicamente escolhidos, face as principais influências ambientais e antropogénicas a que estão sujeitos. Foi seleccionada uma estação controlo, localizada perto da embocadura, Barra, Porto de Aveiro e outros dois em dois dos principais braços do estuário, Cais do Bico no Canal da Torreira e Vagueira no Canal de Mira. Estes locais, devido ao seu posicionamento, sofrem mais das pressões antropogénicas e são por isso representativos de todo o estuário. Ao recolher água e sedimento, pretende-se verificar as interacções entre estes, nomeadamente de mercúrio, em condições atmosféricas diferentes.

Locais de estudo

No presente estudo foram seleccionadas quatro estações de amostragem Ria de Aveiro (Figura 6). A primeira estação de amostragem (A) localiza-se na zona norte da Ria, no Cais do Bico. Este cais situa-se na saída do Largo do Laranjo (bacia com cerca de 2 km² onde desagua o Esteiro de Estarreja). As áreas mais contaminadas situam-se nas proximidades do local de descarga do efluente industrial e são o Esteiro de Estarreja (pequeno canal com cerca de 5 km que recebe directamente a conduta do efluente) e o Largo do Laranjo. O complexo industrial de Estarreja que é composto essencialmente por indústrias químicas, das quais se destacam o fabrico de adubos e anilina, fabrico de cloro e soda caustica, fabrico de isocianatos poliméricos e o fabrico de policloreto de vinilo. A fábrica de pasta de papel, localizada em Cacia contribui, também, para a contaminação deste local (ERASE, 1997; Ramalhosa *et al.*, 2000).

A segunda estação (B) de amostragem seleccionada situa-se no porto de Aveiro. Esta zona encontra-se contaminada essencialmente por PAHs (hidrocarbonetos policíclicos) e metais, devido ao tráfego constante de embarcações.

O local C situa-se junto à abertura artificial da Ria (Barra), local sob grande influência marinha, com níveis de contaminação baixos relativamente a outras áreas do estuário em estudo.

A quarta estação (D) encontra-se situada no braço sul da Ria, no canal de Mira, entre a Costa Nova e a Vagueira, numa zona afectada essencialmente por pesticidas provenientes da actividade agrícola.

Recolha de amostras

As amostras de água e sedimento foram colectadas nos locais escolhidos em datas representativas das estações do ano: em Fevereiro para as amostras de Inverno, em Maio para as amostras de Primavera, em Julho para as amostras de Verão e Outubro para amostras de Outono, durante o ano de 2011. Todas as amostragens foram realizadas em maré baixa.

Aquando da recolha destas amostras, foram medidos alguns parâmetros físico-químicos com um leitor multi-parâmetros: temperatura, em °C, pH, salinidade, condutividade, em mS/cm, e oxigénio dissolvido em percentagem (%) e em mg/L.

Amostragem de Água

Foram usados garrafões de plástico de 5 litros para as amostras de água. Com as luvas calçadas, lavou-se os garrafões com água do local e posteriormente procedeu-se à colecta das amostras.

Amostragem de Sedimento

O sedimento foi recolhido a alguns centímetros da superfície com uma pá em sacos de polietileno. O sedimento encontrava-se submerso.

Tratamento laboratorial das amostras

Em laboratório, a água foi filtrada através de vácuo. O sedimento foi colocado em caixas de plástico e colocados na estufa a uma temperatura máxima de 50°C. Os procedimentos de tratamento das amostras foram realizados no dia da recolha.

Determinação da granulometria

Depois de totalmente seco, o sedimento foi crivado automaticamente a uma intensidade de 7 durante 1 hora e 30 minutos com malhas de 1mm e 63µm. O peso inicial era conhecido, pesando-se no final as parcelas > 1mm e <1mm> 63µm calculando assim as respectivas percentagens.

Análise Carbono Orgânico Particulado

Para a determinação de carbono orgânico particulado (POC) e carbono orgânico dissolvido (DOC), foram usados filtros de fibra de vidro, Whatman GF/F, previamente calcinados (4 horas na mufla a 450°C). O filtrado é congelado para posterior análise. Brancos foram efectuados: água mil-Q foi sujeita ao mesmo procedimento que as amostras e os filtros analisados. O POC é calculado por oxidação através de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, mistura oxidante, seguida de titulação do excesso do oxidante com uma solução de ferro (Treguer P. & Le Corre P., 1975; Kramer e tal., 1994). Os filtros foram colocados em erlenmeyers com 2 ml de ácido fosfórico, num banho de areia durante 30 minutos entre 100°- 110°C. De seguida adiciona-se a mistura oxidante (4,84g de dicromato de potássio dissolvido em 200 ml de água pura e ácido sulfúrico até perfazer 1 litro de solução), e volta para o banho de areia mais 30 a 60 minutos; durante os ciclos do banho de areia, todos os frascos encontram-se tapados com vidros de relógio. Após este tempo, as amostras são retiradas e arrefecem à temperatura ambiente. Adiciona-se 50 ml de água destilada, 2 gotas de ferroína e titula-se com a solução de ferro (II). Os brancos são processados da mesma maneira que as amostras. Uma solução de glicose, 0,75g de glicose para 10 ml de água mil-Q, é feita na hora e passa pelo mesmo procedimento que as amostras. Ao retirar 1 ml desta solução e diluir-se em 100 ml de água pura, sabe-se que cada ml contém 300 µg C. Assim 5 ml contém 1500 µg C, sendo esta também oxidada e titulada. Também 10 ml da solução sulfocrómica é titulada. Estas duas últimas titulações permitem calcular o factor de etalonnage. Assim:

V'_1 = Volume de solução de ferro (II) gasto para a glicose

V'_0 = Volume de ferro (II) gasto para a solução sulfocrómica

V_f = Volume de água filtrada

ANEXO II

V_0 = Volume de titulante gasto para o branco

V_1 = Volume de titulante gasto para a amostra

F = Factor de etalonnage

$$F = 1500 / (V'_0 - V'_1) \quad [\text{POC}] \mu\text{L}^{-1} = F (V_0 - V_1) / V_f$$

Análise da Matéria Particulada em Suspensão (SPM)

Para recolher o SPM, a água foi filtrada através de filtros com poros de 0,45 μm de diâmetro. Estes filtros foram secos a 50°C no máximo durante 24 horas e depois pesados. Após a filtração de 3 a 4 réplicas com cerca de 500 mL cada, os filtros são colocadas na estufa à mesma temperatura durante o mesmo tempo, e depois voltam a ser pesados. A concentração de SPM é o rácio entre a massa retida no filtro e a água filtrada.

Para a análise de mercúrio dissolvido, o filtrado obtido da secção anterior (SPM) foi recolhido para frascos de vidro, acidificado com HNO_3 de maneira a que o pH fosse inferior a 2 e congelado para posterior análise.

Cálculo da Matéria orgânica

Uma pequena amostra previamente pesada é colocada na mufla a 450°C durante cerca de 4 horas. A diferença de peso inicial e final é o conteúdo em matéria orgânica.

Determinação do Mercúrio Total

O mercúrio total é analisado através de espectrometria por absorção atómica com decomposição termal da amostra (LECO AMA 254) de acordo com Costley et. al (2000). Este método baseia-se na decomposição termal de uma amostra concentrando o mercúrio em vapor numa amálgama de ouro. A amostra é seca a 120°C, segue-se a combustão a cerca de 700°C. O mercúrio a vapor segue para a amálgama de ouro e, após 45 segundos é reaquecido a 900°C. O mercúrio libertado é depois transportado para uma cuvette, onde é lido por espectrometria de absorção atómica (Figura 7).

No caso do sedimento, este é pesado directamente na barca. São lidas no mínimo três réplicas até se obter valores concordantes cujo coeficiente de variação seja inferior a

10%. A leitura foi efectuada nas diferentes fracções, > 1mm e <1mm> 63µm. Os filtros de SPM são também lidos directamente, com o peso correspondente SPM calculado anteriormente. Em ambos os casos, sedimento e filtros, o tempo de secagem corresponde a 10 segundos, tempo de decomposição é de 150 segundos, e o tempo de espera é de cerca de 45 segundos. No caso do mercúrio dissolvido na água, a única coisa que muda é o tempo de secagem, que passa para 700 segundos, visto tratar-se de água. Em todos os casos, são efectuados brancos entre amostras diferentes até a concentração ser inferior a 0,02 ng. Também se faz a leitura de padrões, visto que o analisador tem uma calibração interna.

Tratamento estatístico

Para efectuar o tratamento estatístico das amostras, recorreu-se aos programas SPSS 20, produto IBM, e ao Sigma-Plot versão 12.3. Foram efectuadas várias réplicas e escolhidas 3 de modo a proceder ao tratamento estatístico. Para determinar as diferenças estatisticamente significativas, recorreu-se a Two way ANOVA, visto que possuímos dois factores: as estações do ano e os locais de amostragem. Este teste compara as diferenças entre locais de amostragem, entre estações do ano e compara as diferenças entre estes grupos

RESULTADOS

Carbono Orgânico Particulado (POC)

A análise dos resultados do Carbono Orgânico Particulado mostrou que na Barra o Outono tem os valores mais elevados. Os valores sobem ligeiramente do Inverno para o Verão aumentando consideravelmente para o Outono. No Inverno, a média é 0.00135 ± 0.000 µg/L, valor mínimo é 0.001µg/L e o valor máximo é 0.00151µg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.00161 ± 0.000 µg/L, concentração mínima é 0.00154 µg/L e a máxima é 0.00167 µg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.0035 µg/L e a máxima é de 0.004 µg/L, a média é 0.0039 ± 0.000 µg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.0102 µg/L e a máxima é de 0.0133 µg/L, a média é de 0.0102 ± 0.001 µg/L. O

ANEXO II

teste estatístico de multivariáveis, Holm-Sidak, indica que tanto o Outono como o Verão têm diferenças estatísticas entre si e com as outras estações do ano ($p < 0,001$).

No Porto de Aveiro os valores não seguem um padrão, verificando-se que Primavera e Outono têm médias idênticas. O Verão tem os valores mais elevados e o Inverno o maior intervalo de valores. No Inverno, a média é 0.0039 ± 0.001 $\mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.0025 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.0052 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a 0.0015 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.00148 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.00153 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.005 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.006 \mu\text{g/L}$, a média é $0.005 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.001 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.002 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.0018 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. Para um intervalo de confiança de 95%, $p < 0,005$, não existem diferenças significativas entre as estações do ano neste local, método Holm-Sidak.

No do Bico os valores mais baixos encontram-se no Inverno, subindo gradualmente da Primavera para o Verão para o Outono, estabilizando entre Verão e Outono. No Inverno, a média é 0.0011 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.0010 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.00127 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a 0.003 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.0031 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.0035 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.0041 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0048 \mu\text{g/L}$, a média é 0.00446 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.0044 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0045 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.004 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. De facto, estatisticamente, tanto o Inverno como a Primavera são significativamente diferentes das outras duas estações do ano ($p < 0,005$).

Na Vagueira as médias são idênticas entre o Inverno, a Primavera e o Verão, diminuindo no Outono. No Inverno, a média é 0.0015 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$, valor mínimo é $0.00126 \mu\text{g/L}$ e o valor máximo é $0.00174 \mu\text{g/L}$. Na Primavera, a média corresponde a 0.001159 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$, concentração mínima é $0.0015 \mu\text{g/L}$ e a máxima é $0.0016 \mu\text{g/L}$. No Verão, a concentração mínima é $0.00145 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.00165 \mu\text{g/L}$, a média é 0.001 ± 0.000 $\mu\text{g/L}$. No Outono, a concentração mínima é de $0.0011 \mu\text{g/L}$ e a máxima é de $0.0013 \mu\text{g/L}$, a média é de $0.0012 \pm 0.000 \mu\text{g/L}$. Não existem diferenças significativas entre estações do ano neste local de amostragem ($p > 0,005$).

Analisando as estações do ano, verificamos que no Outono tanto Cais do Bico como a Barra são significativamente diferentes entre si e entre os outros locais de

ANEXO II

amostragem ($p < 0,001$). No verão, Cais do Bico e Barra são estatisticamente diferentes dos outros locais ($p < 0,001$), mas não entre si. Na Primavera, Cais do Bico é estatisticamente diferente de todos os outros locais ($p < 0,001$) (Tabela 10).

Tabela 16- Two Way ANOVA, análise do carbono particulado nas estações do ano e locais.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	0,0000236	93,739	<0,001	***
Locais de amostragem	3	0,0000275	109,013	<0,001	***
estações x local	9	0,0000184	73,047	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0,001$

Matéria orgânica em suspensão (SPM)

A análise dos resultados da matéria orgânica em suspensão na Barra mostrou que no Outono os valores de matéria em suspensão são bastante superiores às outras estações. De facto, os valores aumentam ligeiramente do inverno para a primavera e para o verão, aumentando consideravelmente para o outono. Verifica-se também que os valores são mais homogêneos nas outras estações do que nesta última. No Inverno, a média é $20.72 \pm 1.89 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 19.30 mg/L e o valor máximo é 23.50 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $38 \pm 5 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 33.17 mg/L e a máxima é 45 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 119.20 mg/L e a máxima é de 139.20 mg/L , a média é $130.95 \pm 9.45 \text{ mg/L}$. No Outono, a concentração mínima é de 627.6 mg/L e a máxima é de 884.5 mg/L , a média é de $771.25 \pm 106.94 \text{ mg/L}$. Tanto o outono como o verão são estatisticamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,001$).

No Porto de Aveiro a estação do ano Inverno tem o intervalo de valores maior, e o Verão tem a média mais elevada. A primavera e o outono têm médias idênticas. No Inverno, a média é $99.18 \pm 77 \text{ mg/L}$, valor mínimo é 47.20 mg/L e o valor máximo é 213.2 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $27 \pm 2.87 \text{ mg/L}$, concentração mínima é 24.27 mg/L e a máxima é 29.87 mg/L . No Verão, a concentração mínima é 121.80 mg/L e a

máxima é de 148.60mg/L, a média é 140.5 ± 12.45 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 27.62mg/L e a máxima é de 29.22mg/L, a média é de 28.50 ± 0.78 mg/L. Aqui, verão e inverno são estatisticamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,005$).

No cais do Bico verifica-se que os valores aumentam gradualmente do Inverno para o Outono, tendo este último os valores mais elevados. No Inverno, a média é 10.06 ± 1.39 mg/L, valor mínimo é 8.44mg/L e o valor máximo é 11.67mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 72.79 ± 17.62 mg/L, concentração mínima é 56.82mg/L e a máxima é 97.50mg/L. No Verão, a concentração mínima é 92.40mg/L e a máxima é de 103mg/L, a média é 99.4 ± 4.83 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 122.76mg/L e a máxima é de 158.28mg/L, a média é de 147.38 ± 16.5 mg/L. De acordo com o teste estatístico, Holm-Sidak, verifica-se que o Inverno é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,005$); também outono e primavera são diferentes significativamente entre si ($p = 0,012$).

Na Vagueira verifica-se que os valores aumentam do inverno para a primavera gradualmente, desta para o verão tem uma subida mais acentuada baixando no outono. Os valores máximos observam-se no verão, e os mínimos no Inverno. No Inverno, a média é 13.22 ± 3.35 mg/L, valor mínimo é 8.50mg/L e o valor máximo é 16.20mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 17.29 ± 0.629 mg/L, concentração mínima é 16.67mg/L e a máxima é 18.17mg/L. No Verão, a concentração mínima é 36.60mg/L e a máxima é de 40.40mg/L, a média é 38.75 ± 1.58 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 18.90mg/L e a máxima é de 34.50mg/L, a média é de 26.52 ± 6.37 mg/L. Não há diferenças significativas entre estações do ano neste local para um intervalo de confiança de 95%.

No inverno verificamos que o local Porto de Aveiro é estatisticamente diferente dos outros locais, $p = 0,003$ para o Cais do Bico, $p = 0,004$ para a Vagueira e $p = 0,008$ para a Barra. No verão, a Vagueira é significativamente diferente do Porto de Aveiro ($p < 0,001$) e da Barra ($p = 0,002$). No outono, Barra e Cais do Bico são estatisticamente diferentes dos outros locais e entre si ($p < 0,001$) (Tabela 11).

Tabela 17- Two Way ANOVA, análise do SPM entre as quatro estações do ano e locais de amostragem.

Fonte de variância	DF	MS	F	P	
locais de amostragem	3	140504,834	122,702	<0,001	***
estações do ano	3	151147,450	131,996	<0,001	***
locais x estações	9	128518,003	112,234	<0,001	***

Mercurio na fracção particulada (SPM)

A análise dos resultados da concentração do mercúrio na fracção particulada mostrou que Na Barra se verifica que as médias são idênticas entre o inverno, primavera e verão. No outono os valores são muito superiores. No Inverno, a média é 0.259 ± 0.042 ppm, valor mínimo é 0.224ppm e o valor máximo é 0.321ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.191 ± 0.034 ppm, concentração mínima é 0.157ppm e a máxima é 0.235ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.327ppm e a máxima é de 0.337ppm, a média é 0.333 ± 0.004 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 57.7ppm e a máxima é de 65.5ppm, a média é de 60.3 ± 4.44 ppm. Não existem diferenças estatisticamente diferentes entre estações do ano neste local ($p > 0,005$).

No Porto de Aveiro a análise indica que apesar da diferença dos intervalos, a média dos valores do inverno e da primavera são idênticas, a média do verão é a mais elevada e a do outono é mais baixa. No Inverno, a média é 0.554 ± 0.066 ppm, valor mínimo é 0.467ppm e o valor máximo é 0.6150ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.50 ± 0.117 ppm, concentração mínima é 0.33ppm e a máxima é 0.592ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.616ppm e a máxima é de 0.868ppm, a média é 0.402 ± 0.009 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.392ppm e a máxima é de 0.409ppm, a média é de 0.402 ± 0.009 ppm. No teste estatístico efectuado posteriormente verifica-se que o outono é diferente significativamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$).

Na Vagueira verificamos que as médias diminuem progressivamente do Inverno para o outono, apesar de ocorrer uma ligeira subida entre primavera e verão, tendo os valores máximos no inverno e os mínimos no outono. No Inverno, a média é 0.607 ± 0.11 ppm, valor mínimo é 0.50ppm e o valor máximo é 0.761ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.483 ± 0.09 ppm, concentração mínima é 0.407ppm e a máxima é 0.617ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.482ppm e a máxima é de 0.558ppm, a

ANEXO II

média é 0.521 ± 0.031 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.331ppm e a máxima é de 0.485ppm, a média é de 0.392 ± 0.081 ppm. Posto isto, não existem diferenças significativas entre as estações do ano para um intervalo de confiança.

No Cais do Bico verifica-se que os valores máximos ocorrem no outono e os mínimos na primavera, não havendo um padrão definido entre os valores. No Inverno, a média é 1.84 ± 0.057 ppm, valor mínimo é 1.80ppm e o valor máximo é 1.93ppm. Na Primavera, a média corresponde a 1.42 ± 0.086 ppm, concentração mínima é 1.30ppm e a máxima é 1.50ppm. No Verão, a concentração mínima é 1.87ppm e a máxima é de 1.95ppm, a média é 1.91 ± 0.041 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 2.00ppm e a máxima é de 2.09ppm, a média é de 2.04 ± 0.04 ppm. Apesar disto, não existem diferenças significativas entre estações do ano para um intervalo de confiança de 95% .

Analisando o factor estações do ano, verifica-se que apenas dentro do outono existem diferenças significativas entre o local Porto de Aveiro e os restantes locais de amostragem ($p < 0,001$)(Tabela 12).

Tabela 18- Two Way ANOVA, análise de variâncias das concentrações de Hg nas estações do ano e nos locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
estações do ano	3	722,812	799,441	<0,001	***
Locais	3	765,120	846,234	<0,001	***
estações do ano x locais	9	723,342	800,027	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; $P < 0,001$

Mercúrio na coluna de água

A análise dos resultados do mercúrio na coluna de água mostrou que os valores máximos ocorrem na primavera e os mínimos no outono. No Inverno, a média é 0.00008 ± 0.00 ppm, valor mínimo é 0.00006ppm e o valor máximo é 0.00010ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.00014 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.000132ppm e a máxima é 0.000148ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000051ppm e a máxima é de 0.000054ppm, a média é 0.000052 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000015ppm e a máxima é de 0.000030ppm, a média é de

ANEXO II

0.000024±0.000ppm. Estatisticamente todas as estações do ano são diferentes entre si ($p < 0,001$).

No Porto de Aveiro verificamos que as médias do inverno, verão e outono são idênticas, enquanto a média da primavera é claramente mais elevada. No Inverno, a média é 0.000047±0.000ppm, valor mínimo é 0.000044ppm e o valor máximo é 0.000050ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.000019±0.00ppm, concentração mínima é 0.000017ppm e a máxima é 0.000021ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000037ppm e a máxima é de 0.000048ppm, a média é 0.00004±0.000ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000068ppm e a máxima é de 0.00007ppm, a média é de 0.000069±0.000ppm. Estatisticamente primavera e outono são significativamente diferentes das outras estações do ano ($p < 0,001$).

Na Vagueira as médias são idênticas no inverno, verão e outono, sendo que os máximos ocorrem na primavera e os mínimos no verão. No Inverno, a média é 0.000057±0.000ppm, valor mínimo é 0.000052ppm e o valor máximo é 0.000063ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.000089±0.000ppm, concentração mínima é 0.000075ppm e a máxima é 0.000111ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000035ppm e a máxima é de 0.000049ppm, a média é 0.000041±0.000ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.000043ppm e a máxima é de 0.00005ppm, a média é de 0.000047±0.000ppm. Efectuando um teste de comparação de variáveis observa-se que a primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$).

No Cais do Bico a primavera tem os valores mais elevados e muito superiores aos das outras estações do ano. As médias do inverno, verão e outono são relativamente próximas. No Inverno, a média é 0.000040±0.000ppm, valor mínimo é 0.000036ppm e o valor máximo é 0.000047ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0000204±0.000ppm, concentração mínima é 0.0000204ppm e a máxima é 0.0000205ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.000041ppm e a máxima é de 0.000044ppm, a média é 0.000038±0.000ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.00007ppm e a máxima é de 0.00008ppm, a média é de 0.000075±0.000ppm.

Na verifica-se que estatisticamente os factores estações do ano e locais de amostragem são diferentes entre si. O teste de Holm-Sidak, mostra que analisando os locais dentro das estações do ano ocorrem diferenças estatísticas significativas. No outono,

ANEXO II

para $p < 0,05$, Barra e Vagueira são significativamente diferentes comparando com os outros locais de amostragem e entre si. Na primavera ocorre a mesma situação, Barra e Vagueira são significativamente diferentes para $p < 0,05$. Considerando o inverno, apenas a Barra é estatisticamente diferente dos outros locais de amostragem ($p < 0,001$ comparando a Barra a Cais do Bico e Porto de Aveiro, $p = 0,004$ comparando com a Vagueira) (Tabela 13).

Tabela 19- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na coluna de água, nas estações do ano e locais de amostragem.

Fonte de variância	DF	MS	F	P	
locais	3	0,00000000258	29,727	<0,001	***
estações do ano	3	0,0000000338	389,197	<0,001	***
locais x estações	9	0,00000000291	33,490	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; P: $P < 0,001$

Mercúrio no sedimento

A análise das concentrações de mercúrio na fracção grossa do sedimento mostrou que na Barra os valores aumentam gradualmente entre o inverno e o outono, sendo que neste os valores são os máximos neste local e muito superiores comparando com as outras estações do ano. No Inverno, a média é 0.008 ± 0.0003 ppm, valor mínimo é 0.008ppm e o valor máximo é 0.0089ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0171 ± 0.0005 ppm, concentração mínima é 0.0167ppm e a máxima é 0.0177ppm. No Verão, a concentração mínima é 0.0177ppm e a máxima é de 0.0184ppm, a média é 0.0180 ± 0.0003 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.002ppm e a máxima é de 0.0295ppm, a média é de 0.027 ± 0.002 ppm. Inverno e outono são estatisticamente diferentes entre si e das outras estações do ano ($p \leq 0,001$).

No Porto de Aveiro verifica-se que no verão ocorrem os valores mais elevados e no inverno os mais baixos. Os valores são equilibrados entre o inverno, a primavera e o outono. No Inverno, a média é 0.0185 ± 0.0008 ppm, valor mínimo é 0.0175ppm e o valor máximo é 0.0191ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.0257 ± 0.001 ppm, concentração mínima é 0.0243ppm e a máxima é 0.0271ppm. No Verão, a concentração

ANEXO II

mínima é 0.043ppm e a máxima é de 0.047ppm, a média é 0.0456 ± 0.002 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.019ppm e a máxima é de 0.021ppm, a média é de 0.020 ± 0.0008 ppm. A primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$), e o verão é estatisticamente diferente do outono ($p = 0,010$).

No Cais do Bico os valores do Verão e do outono são muito baixos comparando com os do inverno e da primavera, sendo estes últimos os valores mais elevados. No Inverno, a média é 0.020 ± 0.0006 ppm, valor mínimo é 0.0196ppm e o valor máximo é 0.021ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.156 ± 0.008 ppm, concentração mínima é 0.146ppm e a máxima é 0.163ppm. No Verão, a concentração é 0.042 ± 0.000 ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.099ppm e a máxima é de 0.105ppm, a média é de 0.102 ± 0.002 ppm. Apesar disto, todas as estações do ano são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$).

Na vagueira, o inverno apresenta os valores mais elevados, primavera, verão e outono apresentam valores idênticos sendo a primavera estação do ano com os valores mais baixos. No Inverno, a média é 0.0165 ± 0.001 ppm, valor mínimo é 0.0151ppm e o valor máximo é 0.0184ppm. Na Primavera, a média corresponde a 0.004 ± 0.000 ppm, concentração mínima é 0.0039ppm e a máxima é 0.0041ppm. No Verão, a concentração média é 0.0079 ± 0.000 ppm, a mínima é 0.007ppm e a máxima é de 0.008ppm. No Outono, a concentração mínima é de 0.005ppm e a máxima é de 0.006ppm, a média é de 0.0058 ± 0.000 ppm. O outono é a estação estatisticamente diferente de todas as outras com $p < 0,001$.

Dentro do outono verifica-se que a barra é estatisticamente dos outros locais de amostragem ($p < 0,05$). Dentro do verão, todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$). Dentro da primavera e do inverno também se verifica que todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$) (Tabela 14).

ANEXO II

Tabela 20- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg nas estações e locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
estações do ano	3	0,0234	3010,512	<0,001	***
locais	3	0,0705	9079,927	<0,001	***
estações x locais	9	0,0196	2527,343	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

A análise das concentrações de mercúrio na fracção fina do sedimento mostrou que no Porto de Aveiro verifica-se que os valores máximos ocorrem na primavera e os mínimos ocorrem no inverno. Os valores no inverno, verão e outono são muito idênticos. . No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L A primavera é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,001$).

Na Barra verifica-se que os valores aumentam do inverno para o verão, diminuindo ligeiramente no outono. É no inverno que se encontram os valores mínimos. . No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L Verão e inverno são estatisticamente diferentes ($p=0,012$).

No Cais do Bico verifica-se que os valores do verão são os mais elevados e os do inverno os mais baixos. Os valores da primavera e do outono são idênticos. . No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e

ANEXO II

a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L Todas as estações do ano são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,001$).

Na Vagueira verifica-se que o inverno tem os valores mais elevados e o outono tem os valores mais baixos. . No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007 mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L Aqui verão e primavera são ambos estatisticamente diferentes do outono e inverno ($p < 0,001$).

No outono todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Dentro do verão e do inverno também todos os locais são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Dentro da primavera Cais do Bico e Vagueira são diferentes significativamente entre si e dos outros locais de amostragem ($p < 0,001$) (Tabela 15).

Tabela 21- Two Way ANOVA, análise de variância da concentração de Hg na fracção fina em relação às estações do ano e locais de amostragem.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	0,0978	1131,888	<0,001	***
Locais de amostragem	3	1,098	12705,891	<0,001	***
estações x local	9	0,0941	1089,259	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *: $P < 0.005$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0,001$

DISCUSSÃO

Os estuários são ecossistemas muito dinâmicos, no tempo e no espaço, e caracterizam-se por serem ambientes de transição, responsáveis pelo equilíbrio dos factores físicos e biológicos entre a bacia hidrográfica e a zona costeira (Lima, 2007). Estes parâmetros físicos e químicos são de grande importância no que respeita os processos ecológicos que ocorrem num estuário. Alguns destes factores são a temperatura, o pH, os nutrientes, o carbono orgânico particulado (POC) e em suspensão (DOC), matéria

particulada em suspensão (SPM), teor em clorofilas, entre outros. O uso de múltiplos indicadores no estudo da geoquímica da matéria orgânica justificam-se devido a grande diversidade de fontes de matéria orgânica, que inclui, além da produção interna, aportes terrestres/fluviais e antrópicos; diferenças significativas na reactividade da matéria orgânica em função da sua origem; variabilidade espacial e temporal que influenciam a composição da matéria orgânica. Para compreender os processos que afectam a distribuição e os ciclos de partículas, poluentes, nutrientes e organismos nos estuários, além dos aspectos biológicos e químicos também se tem de ter em conta a hidrodinâmica destes sistemas costeiros. As mudanças hidrodinâmicas podem tornar-se factores dominantes de vários processos ecológicos, quando ocorrem mais rápido relativamente aos factores biológicos, geológicos e químicos (Officer 1980).

Os valores de POC não apresentam muitas variações nos valores nem a nível de estações do ano nem ao nível dos locais, apesar de ocorrer diferenças estatísticas entre alguns locais. Os valores mais elevados encontram-se no Verão e Outono. No estudo de Lopes et al. (2008) os valores de POC também não apresentavam grandes variações mas, no geral, os mais elevados encontravam-se no Inverno. Em ambos os estudos as concentrações de carbono particulado são idênticas. Também Cunha et al. (2003) analisou os valores de carbono particulado no canal de Ílhavo, encontrando valores superiores ao deste estudo. As concentrações mais elevadas no Verão e no Outono poderão estar associadas às concentrações de clorofilas *a* também mais elevadas nessas estações do ano. Uncles (2000) estudou a concentração de carbono particulado no estuário de Humber, Reino Unido, e encontrou uma correlação entre a concentração de carbono orgânico particulado e a concentração de clorofila *a*, quando os níveis de POC eram mais elevados tinha ocorrido um aumento de biomassa de fitoplâncton. Apesar da matéria particulada ser um veículo muito importante para o transporte de muitos elementos, nomeadamente o carbono, o carbono orgânico particulado é uma das mais reduzidas fontes de carbono nos sistemas aquáticos. Não obstante é muito importante no ciclo do carbono, permitindo o transporte de partículas com carbono e a passagem da superfície para os sedimentos (Turnewitsch, 2007).

Além do POC, foi também analisada a quantidade de SPM presente na coluna de água. A amostragem foi efectuada em maré baixa e assim as concentrações serão superiores as concentrações encontradas em maré alta, devido à assimetria que ocorre entre a corrente e o ciclo de maré dos locais. Abrantes (2005) realizou um estudo na Ria de Aveiro sobre matéria em suspensão e constatou isto mesmo. A concentração mínima de SPM encontra-se na estação Cais do Bico, 10mg/L no Inverno, e a concentração máxima na Barra, 771mg/L no Outono. As concentrações mais elevadas são encontradas na Barra e no Cais do Bico, locais onde a profundidade é inferior e a constituição dos sedimentos é ligeiramente diferente dos outros locais, sedimento mais fino. Isto denota também mais trocas entre a coluna de água e o fundo e ressuspensão de material. Esta situação vai de encontro ao cenário estudado por Abrantes (2005), apesar de os valores do estudo serem bastante inferiores aos encontrados neste estudo. No estudo de Lopes et al. (2001) as concentrações de SPM encontradas na zona do Cais do Bico variavam entre 20mg/L e 60mg/L, valores, em média, inferiores aos encontrados neste estudo. Ao contrário de Lopes et al. (2008), cujos valores de SPM, na fronteira da lagoa e o oceano, eram relativamente estáveis no Inverno e no Verão e muito inferiores, entre os 20mg/L e os 30mg/L, neste estudo, na Barra, verifica-se que o Inverno tem os valores mais baixos, cerca de 20mg/L, e o Verão e Outono os valores mais elevados, 130mg/L e 771mg/L respectivamente. A zona da Vagueira, sendo um canal estreito e com sedimentos mais grosseiros, tem mais corrente, o que pode influenciar os valores de SPM e o facto de serem mais baixos do que nos outros locais (Lopes et al., 2001)(Abrantes,2005). O Cais do Bico e a Barra são zonas de baixa profundidade, onde existe influência do vento e das marés, além de o Cais do Bico se encontrar próximo de um rio (Dias et al., 1999, Dias et al., 2000, Lopes et al., 2001). Os valores na Zona do Porto de Aveiro podem ser explicados pelo facto de, apesar de ser uma zona relativamente funda, é também uma zona onde passam muitas embarcações de grandes e pequenas dimensões. O Outono deste ano teve um grande temporal antes da recolha das amostras, o que também pode explicar a ressuspensão de partículas.

Após a quantificação de SPM nos filtros, procedeu-se a análise de Hg. Verificou-se que no geral o local de amostragem Cais do Bico, que fica no Largo do Laranjo, é onde se encontra as maiores concentrações de Hg. Este local fica nas imediações onde a fábrica de soda caustica despejava os seus resíduos entre 1950 e 1994 (Monterroso et al., 2003, Monterroso et al., 2007, Abreu et al., 1998, Pereira et al., 1998a, Pereira et al., 1998b). De

facto, Monterroso et al. (2003) efectuou um estudo no Canal do Chegado, no Largo do Laranjo, onde obteve valores de cerca de 8 ng/mg de Hg no SPM, enquanto neste estudo foram encontrados valores superiores, chegou a cerca de 86ng/mg no Verão. Mieirol et al. (2011) reportou também valores de Hg superiores na zona do Laranjo comparando com outros locais de amostragem. Considerando os outros locais de amostragem os valores mais baixos são encontrados na Vagueira, Barra com valores ligeiramente superiores e o Porto de Aveiro ainda mais elevados. Esta situação foi a também encontrada por Coelho et al. (2005), onde estudou o comportamento das macroalgas a um gradiente de Hg. Denota-se que as concentrações diminuem com o afastamento do local das descargas da zona industrial de Estarreja, indo de encontro com outros autores (Ahmad et al., 2011, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2007, Pereira et al., 1998b). Também (Pato et al., 2010) encontrou valores de Hg em SPM superiores no Inverno, ao contrário deste estudo. Isto pode ser explicado pelo facto de o Inverno ter sido mais seco, sem grandes descargas fluviais que permitam a ressuspensão de partículas.

Além de o Hg se encontrar no SPM, por quem tem maior afinidade (Pereira et al., 1998a, Abreu et al., 1998), também se encontra dissolvido na água. Também estas análises foram efectuadas neste estudo, obtendo-se valores mínimos de 0.02ng/ml na Barra durante o Outono e máximos de 0.17n/ml no Cais do Bico na Primavera. Estes resultados têm uma vez mais que ver com o facto de o Cais do Bico se encontrar perto da zona mais afectada pelas descargas de Hg da zona industrial durante décadas. Outros autores encontraram o mesmo cenário nos seus estudos (Guilherme et al., 2008a, Guilherme et al., 2008b). Ahmad et al. (2011) obteve valores para o Hg dissolvido na zona do Laranjo relativamente superiores ao deste estudo, 186ng/L de valor mínimo contra 170ng/L respectivamente.

Os sedimentos são o maior reservatório de Hg, dadas as afinidades deste com a matéria orgânica e a facilidade de se depositar (Abreu et al., 1998, Pereira et al., 1998a). Os primeiros estudos de sedimentos na Ria de Aveiro foram efectuados na década de 1980 por Hall (1985), entre outros. Este reportou, nos locais mais afectados pela contaminação de Hg, 850 mg Hg Kg⁻¹ em sedimentos. À medida que a distância ao local aumenta, a concentração de Hg diminui (Pereira et al., 1998a). Lucas et. al (1986) reportou valores médios de Hg em sedimentos no resto da lagoa de 0.7µg/g. Vários autores reportam também esta tendência na diminuição da concentração de Hg nos sedimentos à medida que se afasta da fonte de contaminação (Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2009, Coelho et al.,

2007, Mieirol et al., 2011). Tavares et al. (2011) estudou os efeitos do Hg no organismo *Liza aurata* em dos estuários, Mondego e Ria de Aveiro, e verificou diferenças elevadas nas concentrações de Hg nos sedimentos entre os dois, 0.1ng/mg no Mondego contra 5.2ng/mg no Laranjo, Ria de Aveiro. Estes valores mostram que a Ria de Aveiro é um dos locais mais poluídos com Hg. Apesar das tendências mostradas por estes estudos, as concentrações encontradas são, em geral, inferiores às encontradas neste estudo. O cais do Bico é o local que tem as maiores concentrações de Hg e a Vagueira as menores. As concentrações são mais elevadas no sedimento mais fino, sendo isto explicado pela afinidade do Hg a estas partículas. (Nilin et al., 2012) verificou, num estudo em 2010, concentrações de Hg no sedimento próximas as encontradas neste estudo, 28.54ng/mg no Largo do Laranjo e 7.25ng/mg na Barra, 25ng/mg no Cais do Bico e 3ng/mg na Barra respectivamente. Tendo em conta estes resultados e comparando com os resultados obtidos por Lucas et al (1986), onde a média de Hg nos sedimentos no resto da lagoa seria de 0.07ng/mg, há evidências de que o Hg foi transportado e se encontra disperso no resto da lagoa. Outros estudos efectuados na Ria de Aveiro mostram isto mesmo através de estudos hidrológicos entre outros (Abreu et al., 1998, Araújo et al., 2008, Coelho et al., 2009, Dias et al., 2000)

Os poluentes orgânicos, na sua grande maioria antropogénicos, apareceram durante o último século por consequência da revolução industrial e aumento da actividade humana. Estes compostos orgânicos são chamados assim por terem na sua composição o átomo de carbono. Sendo este bastante estável forma ligações bastante estáveis com outros átomos como o nitrogénio, oxigénio e hidrogénio. Esta característica, e o facto de este átomo estar na base molecular de todos os seres vivos, faz com que estes compostos sejam estáveis no ambiente e, uma vez nos organismos, se tornem persistentes. Os estuários encontram-se sob pressões antropogénicas constantemente, nomeadamente devido à agricultura, descargas domésticas e industriais, e por isso grandes reservatórios destes poluentes (Walker,1996; WHO 2008;Maria 2009;Ahmad 2008; Dafforn 2007).

.Entre este poluentes encontra-se o metal Mercúrio, que sendo o metal mais tóxico, é também o que se encontra em grandes quantidades na Ria de Aveiro devido a descargas industriais de uma fábrica de baterias (Abreu et al., 2000, Pereira et al., 1998a, Abreu et al.,

1998, Antunes and Gil, 2004, Coelho et al., 2005, Coelho et al., 2007, Monterroso et al., 2003). Nos ecossistemas, o mercúrio inorgânico, pode converter-se em formas ainda mais tóxicas, como por exemplo o metilmercúrio. A toxicidade dos compostos orgânicos do mercúrio é elevada uma vez que é em grande parte solúvel em lípidos, o que aumenta o potencial de absorção biológico e a sua bio-concentração (Válega et al., 2008b). Os microorganismos tem por isso um papel importante no ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos, e podem catalisar muitas das transformações entre as diferentes formas do mercúrio (Miranda et al., 2007). Neste trabalho dar-se-á mais atenção a este metal.

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelos constantes processos de transformação (químicos, físicos e biológicos) e interacção das diferentes espécies, nos vários compartimentos de um sistema (Gailer, 2006). O mercúrio pode ser encontrado em vários estados de oxidação (Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+}), variando de acordo com as condições do meio (Horvat 1996). Pode formar diferentes complexos com ligandos diversos, sendo as mais estáveis estabelecidas com o enxofre (S), azoto (N), fósforo (P) e o carbono (C) (Jackson 1998; Leemarkers 1995; Lobinski 1998). O ciclo geoquímico do mercúrio, engloba atmosfera, coluna de água e solo/sedimento, que se encontram interligados. O mercúrio na atmosfera pode estar sob as seguintes formas: elementar, cloreto de mercúrio, metil e dimetilmercúrio. Quando o Hg entra em contacto com a atmosfera pode sofrer processos de oxidação, por outros oxidantes atmosféricos, e converter-se em Hg^{2+} , que posteriormente é adsorvido a aerossóis, gotas de água ou partículas de poeira (Ebinghaus et al., 1995). Este mercúrio pode depositar-se em ambientes terrestre e aquáticos, enquanto o Hg^0 pode ser transportado ao longo de grandes distâncias (Ebinghaus et al., 1995).

Na coluna de água, o mercúrio distingue-se por fracção dissolvida e fracção particulada (Fitzgerald 1979). A fracção dissolvida pode ser definida como todas as formas capazes de passar por um filtro de porosidade $0.45\mu\text{m}$ (Fitzgerald 1979; Lund 1990; Kennish 1998). Na coluna de água está ligado maioritariamente à fracção particulada, sendo esta essencial para o transporte de mercúrio (Ebinghaus 1994; Kennish 1998). Nos estuários, a concentração de material em suspensão é elevada e variável, devido à variabilidade de material que é descarregado com a água dos rios e à complexa interacção das marés com as correntes, que são capazes de remover material recentemente depositado

(Turner e Millward 1994). As principais espécies de mercúrio encontradas na fracção dissolvida variam com a variação de pH e de cloretos (Fitzgerald e Mason 1997). A fracção dissolvida pode conter mercúrio gasoso dissolvido e o dimetilmercúrio (Coquery 1997; Fitzgerald e Mason 1997). O mercúrio dissolvido pode ser reactivo e não reactivo. O mercúrio reactivo inclui as espécies dissolvidas de Hg, o Hg^0 dissolvido e os complexos lábeis de Hg (Cossa 1988; Fitzgerald e Mason 1997). O mercúrio não-reactivo inclui compostos de Hg que contém ligações covalentes do tipo C-Hg e complexos não lábeis de Hg com matéria orgânica (Ramalhosa, 2002).

Os sedimentos são constituídos pela fracção sólida e pelas águas intersticiais, sendo que o comportamento do mercúrio não é estático entre as duas. O mercúrio em sedimentos, nomeadamente em sedimentos estuarinos, resulta da deposição da matéria particulada existente na coluna de água. As condições físico químicas do ambiente sedimentar como o pH e as forças iónicas, controlam a adsorção e a retenção do Hg. Os principais componentes responsáveis pela retenção mercúrio nos sedimentos são os minerais argilosos, óxidos de ferro e manganês, sulfuretos e matéria orgânica (Schuster 1991). O Hg pode ser libertado para as águas intersticiais, quando os óxidos de hidratados são reduzidos, visto que os sedimentos com condições oxidantes têm mais capacidade de adsorção do que os sedimentos com condições redutoras (Fitzgerald e Mason 1997). O comportamento do Hg nos sedimentos depende também da matéria orgânica, fracção sólida, visto que encontra-se em complexos com componentes orgânicos (Ramalhosa 2006; Pereira 2008). Quando as condições o permitem estes mantêm-se em precipitados (Andersson 1979). Diversos processos físico-químicos (como a precipitação, adsorção, formação de sulfuretos, remobilização e acção de organismos) podem ser responsáveis pelo facto das espécies químicas serem por vezes diferentes nos sedimentos e na coluna de água sobrejacente. Devido ao facto de os sedimentos dos sistemas estuarinos terem sido progressivamente contaminados com metais, as concentrações destes nas águas intersticiais dependem quase sempre dos níveis dos sedimentos que as contêm e são geralmente superiores às concentrações existentes na coluna de água (Kennish 1998; Ramalhosa, 2002).

O resultado da análise de todas as variáveis mostrou a grande importância dos estudos de caracterização biogeoquímica dos ecossistemas estuarinos para uma melhor compreensão dos efeitos de dispersão na alteração destes equilíbrios e o impacto no restante ecossistema, sendo tão importantes, tanto para as comunidades biológicas como

para a população humana. Estes estudos permitem verificar o comportamento de nutrientes, como o fósforo e nitrogénio, do carbono e a interacção com a dispersão de contaminantes pelo facto dos estuários serem ecossistemas muito dinâmicos e complexos devido à constante variação dos parâmetros físico químicos, nomeadamente salinidade, dos nutrientes e outros poluentes que provêm de descargas fluviais e antropogénicas (Perillo, 1995, Day, 1989, Miranda, 2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. N., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2000. Accumulation of Mercury in Sea Bass from a Contaminated Lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 40, 293-297.
- ABREU, S. N., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 1998. The use of a mathematical model to evaluate mercury accumulation in sediments and recovery time in a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Water Science and Technology*, 37, 33-38.
- AHMAD, I., MARIA, V. L., OLIVEIRA, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2008. DNA damage and lipid peroxidation vs. protection responses in the gill of *Dicentrarchus labrax* L. from a contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Science of The Total Environment*, 406, 298-307.
- AHMAD, I., MOHMOOD, I., MIEIRO, C. L., COELHO, J. P., PACHECO, M., SANTOS, M. A., DUARTE, A. C. & PEREIRA, E. 2011. Lipid peroxidation vs. antioxidant modulation in the bivalve *Scrobicularia plana* in response to environmental mercury—Organ specificities and age effect. *Aquatic Toxicology*, 103, 150-158.
- ALMEIDA, M. A., CUNHA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 2005. Relationship of bacterioplankton production with primary production and respiration in a shallow estuarine system (Ria de Aveiro, NW Portugal). *Microbiological Research*, 160, 315-328.
- ANTUNES, P. & GIL, O. 2004. PCB and DDT contamination in cultivated and wild sea bass from Ria de Aveiro, Portugal. *Chemosphere*, 54, 1503-1507.
- ARAÚJO, I. B., DIAS, J. M. & PUGH, D. T. 2008. Model simulations of tidal changes in a coastal lagoon, the Ria de Aveiro (Portugal). *Continental Shelf Research*, 28, 1010-1025.
- BAUMGARTEN, M. D. G. 2001. NUTRIENTES NA COLUNA DA ÁGUA E NA ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS DE UMA ENSEADA RASA ESTUARINA COM APORTES DE ORIGEM ANTRÓPICA (RS-BRASIL).
- CASTRO, H., RAMALHEIRA, F., QUINTINO, V. & RODRIGUES, A. M. 2006. Amphipod acute and chronic sediment toxicity assessment in estuarine environmental monitoring: An example from Ria de Aveiro, NW Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 53, 91-99.

- COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. & PARDAL, M. A. 2005. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65, 492-500.
- COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2009. Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: Possible effects of eutrophication. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 358-365.
- COELHO, J. P., POLICARPO, E., PARDAL, M. A., MILLWARD, G. E., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 2007. Mercury contamination in invertebrate biota in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 54, 475-480.
- COELHO, J. P., ROSA, M., PEREIRA, E., DUARTE, A. & PARDAL, M. A. 2006. Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69, 629-635.
- CUNHA, M. A., ALMEIDA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 1999. Compartments of oxygen consumption in a tidal mesotrophic estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Acta Oecologica*, 20, 227-235.
- CUNHA, M. A., ALMEIDA, M. A. & ALCÂNTARA, F. 2003. Ectoenzymatic activity and glucose heterotrophic metabolism in a shallow estuary (Ria de Aveiro, Portugal): influence of bed sediments and salt marshes. *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S97-S107.
- CUNHA, M. A., PEDRO, R., ALMEIDA, M. A. & SILVA, M. H. 2005a. Activity and growth efficiency of heterotrophic bacteria in a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal). *Microbiological Research*, 160, 279-290.
- CUNHA, M. R., MOREIRA, M. H. & SORBE, J. C. 2000. Predicting amphipods' brood size variation in brackish environments: an empirical model for *Corophium multisetosum* Stock, 1952 (Corophiidae) in Ria de Aveiro (NW Portugal). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 248, 207-223.
- CUNHA, T., HALL, A. & QUEIROGA, H. 2005b. Estimation of the *Diopatra neapolitana* annual harvest resulting from digging activity in Canal de Mira, Ria de Aveiro. *Fisheries Research*, 76, 56-66.
- DAY, J. H. 1981. *Estuarine Ecology with particular reference to southern Africa*. A.A, Balkema, Rotterdam.
- DAY, J. H. 1989. *Estuarine Ecology*.
- DIAS, J. M., LOPES, J. & DEKEYSER, I. 1999. Hydrological characterisation of Ria de Aveiro, Portugal, in early summer. *Oceanologica Acta*, 22, 473-485.
- DIAS, J. M. & LOPES, J. F. 2006. Implementation and assessment of hydrodynamic, salt and heat transport models: The case of Ria de Aveiro Lagoon (Portugal). *Environmental Modelling & Software*, 21, 1-15.
- DIAS, J. M., LOPES, J. F. & DEKEYSER, I. 2000. Tidal propagation in Ria de Aveiro Lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 25, 369-374.
- EIRA, C., TORRES, J., MIQUEL, J., VAQUEIRO, J., SOARES, A. M. V. M. & VINGADA, J. 2009. Trace element concentrations in *Proteocephalus macrocephalus* (Cestoda) and *Anguillicola crassus* (Nematoda) in

- comparison to their fish host, *Anguilla anguilla* in Ria de Aveiro, Portugal. *Science of The Total Environment*, 407, 991-998.
- ELLIOTT, M. & MCLUSKY, D. S. 2002. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 815-827.
- ESTEVES, F. 1998. Fundamentos de Limnologia.
- FIGUEIREDO DA SILVA, J., DUCK, R. W. & CATARINO, J. B. 2009. Nutrient retention in the sediments and the submerged aquatic vegetation of the coastal lagoon of the Ria de Aveiro, Portugal. *Journal of Sea Research*, 62, 276-285.
- FITZGERALD, W. F. & GILL, G. A. 1979. Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis. *Analytical Chemistry*, 51, 1714-1720.
- GÉNIO, L., SOUSA, A., VAZ, N., DIAS, J. M. & BARROSO, C. 2008. Effect of low salinity on the survival of recently hatched veliger of *Nassarius reticulatus* (L.) in estuarine habitats: A case study of Ria de Aveiro. *Journal of Sea Research*, 59, 133-143.
- GUILHERME, S., VÁLEGA, M., PEREIRA, M. E., SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 2008a. Antioxidant and biotransformation responses in *Liza aurata* under environmental mercury exposure – Relationship with mercury accumulation and implications for public health. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 845-859.
- GUILHERME, S., VÁLEGA, M., PEREIRA, M. E., SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 2008b. Erythrocytic nuclear abnormalities in wild and caged fish (*Liza aurata*) along an environmental mercury contamination gradient. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 411-421.
- HALL, A., DA COSTA DUARTE, A., MATOS CALDEIRA, M. T. & BATISTA LUCAS, M. F. 1987. Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of The Total Environment*, 64, 75-87.
- HENRIQUES, I. S., ALMEIDA, A., CUNHA, Â. & CORREIA, A. 2004. Molecular sequence analysis of prokaryotic diversity in the middle and outer sections of the Portuguese estuary Ria de Aveiro. *FEMS Microbiology Ecology*, 49, 269-279.
- HENRIQUES, I. S., ALVES, A., TACÃO, M., ALMEIDA, A., CUNHA, Â. & CORREIA, A. 2006. Seasonal and spatial variability of free-living bacterial community composition along an estuarine gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68, 139-148.
- LEANDRO, S. M., MORGADO, F., PEREIRA, F. & QUEIROGA, H. 2007. Temporal changes of abundance, biomass and production of copepod community in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74, 215-222.
- LIMA, G. 2007. *Caracterização sedimentológica e dos padrões de circulação e mistura do estuário do Rio Jacuipe- Litoral Norte do Estado da Bahia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia.
- LOPES, C. B., LILLEBØ, A. I., DIAS, J. M., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2007. Nutrient dynamics and seasonal succession of phytoplankton assemblages in a Southern European Estuary: Ria de Aveiro, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 480-490.

- LOPES, C. B., LILLEBØ, A. I., PATO, P., DIAS, J. M., RODRIGUES, S. M., PEREIRA, E. & DUARTE, A. C. 2008. Inputs of organic carbon from Ria de Aveiro coastal lagoon to the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79, 751-757.
- LOPES, J. F., ALMEIDA, M. A. & CUNHA, M. A. 2010. Modelling the ecological patterns of a temperate lagoon in a very wet spring season. *Ecological Modelling*, 221, 2302-2322.
- LOPES, J. F. & DIAS, J. M. 2007. Residual circulation and sediment distribution in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Journal of Marine Systems*, 68, 507-528.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M., CARDOSO, A. C. & SILVA, C. I. V. 2005. The water quality of the Ria de Aveiro lagoon, Portugal: From the observations to the implementation of a numerical model. *Marine Environmental Research*, 60, 594-628.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M. & DEKEYSER, I. 2001. Influence of tides and river inputs on suspended sediment transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 26, 729-734.
- LOPES, J. F., DIAS, J. M. & DEKEYSER, I. 2006. Numerical modelling of cohesive sediments transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Journal of Hydrology*, 319, 176-198.
- LOPES, J. F. & SILVA, C. 2006. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Ria de Aveiro lagoon. *Ecological Modelling*, 197, 67-88.
- MARIA, V. L., AHMAD, I., OLIVEIRA, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2009. Wild juvenile *Dicentrarchus labrax* L. liver antioxidant and damage responses at Aveiro Lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1861-1870.
- MASON, R. P., ROLFHUS, K. R. & FITZGERALD, W. F. 1998. Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry*, 61, 37-53.
- MENDES, S., FERNÁNDEZ-GÓMEZ, M. J., RESENDE, P., JORGE PEREIRA, M., GALINDO-VILLARDÓN, M. P. & AZEITEIRO, U. M. 2009. Spatio-temporal structure of diatom assemblages in a temperate estuary. A STATICO analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 637-644.
- MIEIRO, C. L., DUARTE, A. C., PEREIRA, M. E. & PACHECO, M. 2011. Mercury accumulation patterns and biochemical endpoints in wild fish (*Liza aurata*): A multi-organ approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 2225-2232.
- MIRANDA, B. M. C. B. K. L. B. 2002. *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*, São Paulo.
- MONTERROSO, P., ABREU, S. N., PEREIRA, E., VALE, C. & DUARTE, A. C. 2003. Estimation of Cu, Cd and Hg transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro). *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S351-S357.
- MONTERROSO, P., PATO, P., PEREIRA, M. E., MILLWARD, G. E., VALE, C. & DUARTE, A. 2007. Metal-contaminated sediments in a semi-closed basin: Implications for recovery. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 148-158.

- MORGADO, F., ANTUNES, C. & PASTORINHO, R. 2003. Distribution and patterns of emergence of suprabenthic and pelagic crustaceans in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal). *Acta Oecologica*, 24, Supplement 1, S205-S217.
- MUCHA, A. P. & COSTA, M. H. 1999. Macrozoobenthic community structure in two Portuguese estuaries: Relationship with organic enrichment and nutrient gradients. *Acta Oecologica*, 20, 363-376.
- NILIN, J., PESTANA, J. L. T., FERREIRA, N. G., LOUREIRO, S., COSTA-LOTUFO, L. V. & SOARES, A. M. V. M. 2012. Physiological responses of the European cockle *Cerastoderma edule* (Bivalvia: Cardidae) as indicators of coastal lagoon pollution. *Science of The Total Environment*, 435-436, 44-52.
- NUNES, M., COELHO, J. P., CARDOSO, P. G., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2008. The macrobenthic community along a mercury contamination in a temperate estuarine system (Ria de Aveiro, Portugal). *Science of The Total Environment*, 405, 186-194.
- OFFICER, C. B. & LYNCH, D. R. 1981. Dynamics of mixing in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12, 525-533.
- OLIVEIRA, M., AHMAD, I., MARIA, V. L., FERREIRA, C. S. S., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010a. Evaluation of oxidative DNA lesions in plasma and nuclear abnormalities in erythrocytes of wild fish (*Liza aurata*) as an integrated approach to genotoxicity assessment. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 703, 83-89.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010b. Seasonal *Liza aurata* tissue-specific DNA integrity in a multi-contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1755-1761.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2009. Contamination assessment of a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal) using defence and damage biochemical indicators in gill of *Liza aurata* – An integrated biomarker approach. *Environmental Pollution*, 157, 959-967.
- OLIVEIRA, M., MARIA, V. L., AHMAD, I., TELES, M., SERAFIM, A., BEBIANNO, M. J., PACHECO, M. & SANTOS, M. A. 2010c. Golden grey mullet and sea bass oxidative DNA damage and clastogenic/aneugenic responses in a contaminated coastal lagoon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 1907-1913.
- PATO, P., LOPES, C., VÁLEGA, M., LILLEBØ, A. I., DIAS, J. M., PEREIRA, E. & DUARTE, A. C. 2008. Mercury fluxes between an impacted coastal lagoon and the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76, 787-796.
- PATO, P., OTERO, M., VÁLEGA, M., LOPES, C. B., PEREIRA, M. E. & DUARTE, A. C. 2010. Mercury partition in the interface between a contaminated lagoon and the ocean: The role of particulate load and composition. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1658-1666.
- PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C., MILLWARD, G. E., ABREU, S. N. & VALE, C. 1998a. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a

- confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Science and Technology*, 37, 125-130.
- PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C., MILLWARD, G. E., VALE, C. & ABREU, S. N. 1998b. Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's Lagoon, Portugal. *Science of The Total Environment*, 213, 157-163.
- PERILLO, G. M. E. 1995. Chapter 1 Geomorphology and Sedimentology of Estuaries: An Introduction. In: PERILLO, G. M. E. (ed.) *Developments in Sedimentology*. Elsevier.
- PRITCHARD, D. W. 1967. Observations of Circulation in Coastal Plain Estuaries. *Publication of the American Association for the Advancement of Science*, 37.
- RÉ, P. M. A. B. 2000. *Biologia Marinha*.
- RODRIGUES, A. M., QUINTINO, V., SAMPAIO, L., FREITAS, R. & NEVES, R. 2011. Benthic biodiversity patterns in Ria de Aveiro, Western Portugal: Environmental-biological relationships. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 95, 338-348.
- RODRIGUES, M., OLIVEIRA, A., QUEIROGA, H. & BROTAS, V. 2012. Seasonal and diurnal water quality and ecological dynamics along a salinity gradient (Mira channel, Aveiro lagoon, Portugal). *Procedia Environmental Sciences*, 13, 899-918.
- RODRIGUES, M., OLIVEIRA, A., QUEIROGA, H., FORTUNATO, A. B. & ZHANG, Y. J. 2009. Three-dimensional modeling of the lower trophic levels in the Ria de Aveiro (Portugal). *Ecological Modelling*, 220, 1274-1290.
- SANTOS, A. M. T. D. & COIMBRA, J. 1995. Growth and production of raft-cultured *Mytilus edulis* L., in Ria de Aveiro: gonad symbiotic infestation. *Aquaculture*, 132, 195-211.
- SANTOS, M. A. & PACHECO, M. 1995. Mutagenicity of cyclophosphamide and kraft mill effluent and sediment on the eel *Anguilla anguilla* L. *Science of The Total Environment*, 171, 127-130.
- SERÔDIO, J., VIEIRA, S. & CRUZ, S. 2008. Photosynthetic activity, photoprotection and photoinhibition in intertidal microphytobenthos as studied in situ using variable chlorophyll fluorescence. *Continental Shelf Research*, 28, 1363-1375.
- STATHAM, P. J. 2012. Nutrients in estuaries — An overview and the potential impacts of climate change. *Science of The Total Environment*, 434, 213-227.
- TAVARES, S., OLIVEIRA, H., COELHO, J. P., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2011. Lifespan mercury accumulation pattern in *Liza aurata*: Evidence from two southern European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 94, 315-321.
- TRANCOSO, A. R., SARAIVA, S., FERNANDES, L., PINA, P., LEITÃO, P. & NEVES, R. 2005. Modelling macroalgae using a 3D hydrodynamic-ecological model in a shallow, temperate estuary. *Ecological Modelling*, 187, 232-246.
- TROUSSELLIER, M., GOT, P., BOUVY, M., M'BOUP, M., ARFI, R., LEBIHAN, F., MONFORT, P., CORBIN, D. & BERNARD, C. 2004. Water quality and

ANEXO II

health status of the Senegal River estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 852-862.

VÁLEGA, M., LILLEBØ, A. I., PEREIRA, M. E., DUARTE, A. C. & PARDAL, M. A. 2008. Long-term effects of mercury in a salt marsh: Hysteresis in the distribution of vegetation following recovery from contamination. *Chemosphere*, 71, 765-772.

8.ANEXO II

Distribuição espacial e temporal das variáveis ambientais, clorofila *a* e nutrientes ao longo de um ciclo anual num estuário temperado (Ria de Aveiro, Portugal)

FIGUEIREDO, A. R., & A.M.V M. SOARES & MORGADO, F.

CESAM & Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro

RESUMO

Os parâmetros físico-químicos, nutrientes inorgânicos dissolvidos, clorofila-*a* e salinidade foram analisados no estuário da Ria de Aveiro ao longo de um ciclo anual antes de modo a procurar compreender os processos que afectam a distribuição e os ciclos de partículas, poluentes, nutrientes e organismos neste ecossistema estuarino. Para além disso procurar enquadrar aspectos biológicos e químicos também ter em conta a hidrodinâmica deste sistema costeiro. Foram realizadas amostragens sazonais em 4 pontos de colheita e efectuadas leituras de pH, salinidade, temperatura, condutividade, OD e calculados os valores de clorofila-*a*, fosfatos, nitratos, nitritos e sulfatos. Os valores dos parâmetros físico-químicos registados ao longo do ano não apresentaram diferenças significativas em relação ao normal para as regiões temperadas. Os valores de Clorofila *a* mostraram diferenças significativas entre os locais de amostragem e que no Outono todos locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$). No Verão, Primavera e Inverno a Barra/Vagueira, Cais do Bico/Barra e Porto de Aveiro/Vagueira apresentaram valores significativamente diferentes ($p < 0,05$). No Verão e Primavera Cais do Bico/Porto de Aveiro foram significativamente diferentes ($p < 0,05$) e no inverno Cais do Bico/Vagueira foram também significativamente diferentes ($p < 0,05$). Em relação aos nutrientes verificou-se que para todos os grupos de comparações existem diferenças significativas ($p < 0,001$) e que nas estações do ano os valores foram igualmente significativamente diferentes entre si. ($p < 0,05$)

PALAVRAS-CHAVE: parâmetros físico-químicos, nutrientes, clorofila-*a*, ecossistema estuarino, Ria de Aveiro.

INTRODUÇÃO

Os estuários são ecossistemas muito dinâmicos e complexos devido à constante variação dos parâmetros físico químicos, nomeadamente salinidade, dos nutrientes e outros poluentes que provêm de descargas fluviais e antropogénicas (Day 1989; Perillo 1995; Miranda 2002). A Ria de Aveiro é constituída por quatro braços principais: o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar) que se situa a Norte sendo o mais profundo, com aproximadamente 25 km de comprimento paralelos à costa; “a Ria da Murtosa” situada ao Centro e que se ramifica em diversos esteiros em frente ao bico do Muranzel; o Canal de Ílhavo localizado a Sul com 7 km de comprimento; e o Canal de Mira localizado a Sudoeste com 14 km de comprimento (Pereira, 1996). As principais fontes de água doce que afluem anualmente para a Ria de Aveiro são o Rio Antuã e o Rio Vouga. O Rio Antuã possui uma bacia hidrográfica de 146 km² e desagua no Largo do Laranjo com um caudal médio anual de 4.5 m³s⁻¹ enquanto o Rio Vouga ocupa uma área de 2425 km² e desagua na Ria através do Rio Novo do Príncipe com um caudal médio anual de 25 m³s⁻¹. O volume médio de água doce que entra na Ria em cada ciclo de maré é de 1,8 milhões de m³ (Hall et al., 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994). Possui grande desenvolvimento urbano e industrial em seu redor, e por isso sofre grandes pressões antropogénicas.

O estuário da Ria de Aveiro possui um conjunto complexo de canais de profundidade baixa a muito baixa (cerca de 1 metro), chegando aos 7 de profundidade apenas na embocadura do canal devido a drenagens. As marés são semidiurnas sendo estas a maior influência na hidrodinâmica do estuário ((Dias et al. 2000; Pato et al. 2008). Aos longo de várias décadas, sofreu pressões antropogénicas, como descargas industriais, urbanas e agrícolas, sem tratamentos específicos. Estas descargas ricas em contaminantes das indústrias, nutrientes e matéria orgânica das fontes urbanas e agrícolas, principalmente, alteram as concentrações e equilíbrio destes componentes nestes sistemas.

A entrada de nutrientes no estuário aumenta a produção primária, fazendo com que ocorra o processo de eutrofização. O facto de as descargas urbanas serem ricas em nutrientes, acelera este processo. A matéria em suspensão que provém dos rios e de outros efluentes deposita-se juntamente com os sedimentos formando várias camadas. Os contaminantes, principalmente o mercúrio, têm grande afinidade com a matéria orgânica e particulada. Devidas as características dos canais da Ria de Aveiro, a corrente não é muito

forte e, como o volume de água que chega aos canais mais distantes durante a enchente é superior à que sai durante a vaza, ocorre acumulação de águas e sedimentos (Dias et al. 1999; Dias et al. 2000; Pato et al. 2008), proporcionando a acumulação de contaminantes e nutrientes. Quando há maior caudal, devido a chuvas, ou condições extremas de vento forte, ocorre ressuspensão dos sedimentos permitindo assim o seu transporte para outros locais do estuário (Dias et al. 2000; Pato et al. 2008).

Devido a estas características é de grande importância efectuar estudos de caracterização biogeoquímica para uma melhor compreensão dos efeitos de dispersão na alteração destes equilíbrios e o impacto no restante ecossistema, sendo tão importantes, tanto para as comunidades biológicas como para a população humana. Estes estudos permitem verificar o comportamento de nutrientes, como o fósforo e nitrogénio, do carbono e de contaminantes em geral.

Para compreender os processos que afectam a distribuição e os ciclos de partículas, poluentes, nutrientes e organismos nos estuários, além dos aspectos biológicos e químicos também se tem de ter em conta a hidrodinâmica destes sistemas costeiros. As mudanças hidrodinâmicas podem tornar-se factores dominantes de vários processos ecológicos, quando ocorrem mais rápido relativamente aos factores biológicos, geológicos e químicos (Officer 1980). Entre estes processos estão a circulação da água, nomeadamente marés, e estratificação salina, referida na classificação dos estuários na secção anterior.

Hipóteses a testar

- i) É possível estabelecer um programa de caracterização de qualidade ambiental para ecossistemas estuarinos com base em dados biogeoquímicos?
- ii) As respostas (intensidade e natureza) são diferentes em função das diferentes características ambientais dos locais de amostragem?
- iii) Qual a importância do transporte de contaminantes em associação com as partículas em suspensão?
- iv) Qual a influência da sazonalidade neste processo?

Objectivos gerais

O objectivo deste trabalho foi, em primeiro lugar, o de efectuar uma caracterização espacio-temporal dos parâmetros físicos-químicos da água, nutrientes e clorofila *a*. De modo a obter informação acerca da relação das características hidrodinâmicas da Ria de Aveiro, o ciclo do carbono e as comunidades biológicas, foram seleccionados locais estrategicamente escolhidos para representar as principais zonas do estuário efectuar uma caracterização

Objectivos específicos

- i) Leituras sazonais de parâmetros físico químicos da água em quatro estações de amostragem (temperatura, pH, oxigénio dissolvido, condutividade e salinidade)
- ii) Determinação de valores de clorofilas *a* e nutrientes em quatro estações do ano e em quatro locais de amostragem.
- iii) Determinação da granulometria dos sedimentos nos quatro locais de amostragem

MATERIAIS E MÉTODOS

Locais de estudo

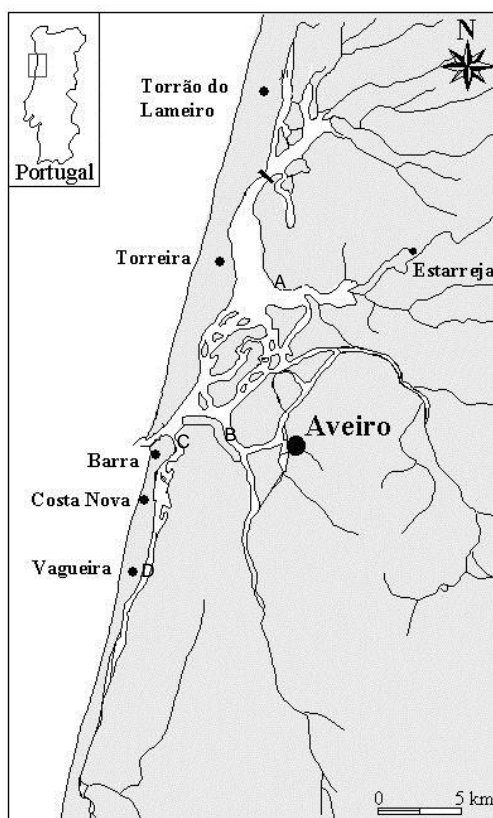
A Ria de Aveiro (Figura 6) é uma laguna costeira situada na Região Centro de Portugal com o comprimento de 45 km, segundo o eixo longitudinal e largura máxima de 8.5 km (Largo do Laranjo a sul da Murtosa), que resultou de uma volumosa deposição de aluviões numa extensa baía que se desenvolveu entre Espinho e o Cabo Mondego (Barrosa, 1985). A Ria possui uma única comunicação com o Oceano Atlântico que consiste numa abertura de dimensões reduzidas, situada na Barra, que é mantida aberta artificialmente através de dragagens regulares, permitindo que o canal continue navegável e se mantenha o contacto da água doce com a água salgada (Barrosa, 1985). Na abertura, localizada na entrada da Barra, a amplitude das marés varia entre 0.8 e 3.5 m determinando a extensão

da área molhada, que é de aproximadamente 45 km² em preia-mar e 43 km² em baixa-mar (Hall *et al.*, 1985).

Este estuário é constituído por quatro braços principais: o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar) que se situa a Norte sendo o mais profundo, com aproximadamente 25 km de comprimento paralelos à costa; “a Ria da Murtosa” situada ao Centro e que se ramifica em diversos esteiros em frente ao bico do Muranzel; o Canal de Ílhavo localizado a Sul com 7 km de comprimento; e o Canal de Mira localizado a Sudoeste com 14 km de comprimento (Pereira, 1996).

As principais fontes de água doce que afluem anualmente para a Ria de Aveiro são o Rio Antuã e o Rio Vouga. O Rio Antuã possui uma bacia hidrográfica de 146 km² e desagua no Largo do Laranjo com um caudal médio anual de 4.5 m³s⁻¹ enquanto o Rio Vouga ocupa uma área de 2425 km² e desagua na Ria através do Rio Novo do Príncipe com um caudal médio anual de 25 m³s⁻¹. O volume médio de água doce que entra na Ria em cada ciclo de maré é de 1,8 milhões de m³ (Hall *et al.*, 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994)

No presente estudo foram seleccionadas quatro estações de amostragem na Ria de Aveiro.



Área de estudo e locais de amostragem (A- Cais do Bico; B- Porto de Aveiro; C- Barra; D- Vagueira)

A primeira estação de amostragem (A) localiza-se na zona norte da Ria, no Cais do Bico. Este cais situa-se na saída do Largo do Laranjo (bacia com cerca de 2 km² onde desagua o Esteiro de Estarreja). As áreas mais contaminadas situam-se nas proximidades do local de descarga do efluente industrial e são o Esteiro de Estarreja (pequeno canal com cerca de 5 km que recebe directamente a conduta do efluente) e o Largo do Laranjo. O complexo industrial de Estarreja que é composto essencialmente por indústrias químicas, das quais se destacam o fabrico de adubos e anilina, fabrico de cloro e soda caustica, fabrico de isocianatos poliméricos e o fabrico de policloreto de vinilo. A fábrica de pasta de papel, localizada em Cacia contribui, também, para a contaminação deste local (ERASE, 1997; Ramalhosa *et al.*, 2000).

A vagueira (D), é um local com fortes influências agrícolas. A Barra (C) e o Porto de Aveiro (B) encontram-se na embocadura do estuário. Este último tem a influência da passagem de barcos de grande e pequeno porte.

Recolha de amostras

As amostras de água e sedimento foram colectadas nos locais escolhidos em datas representativas das estações do ano: em Fevereiro para as amostras de Inverno, em Maio para as amostras de Primavera, em Julho para as amostras de Verão e Outubro para amostras de Outono, durante o ano de 2011. Todas as amostragens foram realizadas em maré baixa.

Aquando da recolha destas amostras, foram medidos alguns parâmetros físico-químicos com um leitor multi-parâmetros: temperatura, em °C, pH, salinidade, condutividade, em mS/cm, e oxigénio dissolvido em percentagem (%) e em mg/L.

Amostragem de Água

Foram usados garrafões de plástico de 5 litros para as amostras de água. Com as luvas calçadas, lavou-se os garrafões com água do local e posteriormente procedeu-se à colecta das amostras.

Amostragem de Sedimento

O sedimento foi recolhido a alguns centímetros da superfície com uma pá em sacos de polietileno. O sedimento encontrava-se submerso.

Tratamento laboratorial das amostras

Em laboratório, a água foi filtrada através de vácuo. O sedimento foi colocado em caixas de plástico e colocados na estufa a uma temperatura máxima de 50°C. Os procedimentos de tratamento das amostras foram realizados no dia da recolha.

Análise de Clorofila a

Para calcular a clorofila a filtrou-se uma quantidade de amostra em filtros de poro de 0,45 µm de membrana de acetato de celulose. Os filtros foram guardados em frascos com 10 ml de acetona a 90%, embrulhados em papel de alumínio e congelados. Um branco com água mil-Q foi também efectuado. No máximo 3 dias após a filtração, o conteúdo da

acetona foi lido através de espectrofotometria, previamente centrifugado a 4000rpm durante 20 minutos, numa célula de 1 cm. Os comprimentos de ondas lidos foram: 750 nm, 664 nm, 647 nm e 630 nm, onde o valor de 750 nm é usado para correcção sendo subtraído aos valores dos outros comprimentos de onda. A equação tricromática usada foi a de Jeffrey & Humphrey (1975):

$$\text{Clorofila a (mg/m}^3\text{)} = [11,85 (A_{664}-A_{750}) - 1,54 (A_{647}-A_{750}) - 0,08 (A_{630}-A_{750})] \times V_1 / (V_2 \times I)$$

Onde:

A₇₅₀, A₆₄₇, A₆₃₀ A₆₆₄= absorvância a 750, 647, 630 e 664 nm;

V₁= Volume de acetona em mL usado na extracção;

V₂= Volume de amostra filtrada em L;

I= Percurso óptico da célula do espectrofotómetro em cm.

Análise de Nutrientes

A água filtrada para as clorofilas é congelada para posterior leitura dos nutrientes. No caso da Amónia, esta foi lida no máximo 48 horas após a filtração. Todos os nutrientes: amónia, nitratos, nitritos, sulfatos e fosfatos foram estimados por espectrofotometria no modelo HACH, através de métodos específicos para cada um. Para a amónia (NH₃-N): método 8038 (método de Nessler); nitratos (NO₃- -N) método 8039, que usa o reagente em pó Nitra Ver 5; nitritos (NO₂- -N) método 8040, que usa o reagente em pó Nitri Ver 3; sulfatos (SO₄²⁻): método 8051, que usa o reagente Sulfa Ver 4; fosfatos (PO₄³⁻): método 8048, com o reagente Phos Ver 3. Para todos os nutrientes foi efectuada uma calibração do aparelho com soluções standard.

Determinação da granulometria

Depois de totalmente seco, o sedimento foi crivado automaticamente a uma intensidade de 7 durante 1 hora e 30 minutos com malhas de 1mm e 63µm. O peso inicial era conhecido, pesando-se no final as parcelas > 1mm e <1mm> 63µm calculando assim as respectivas percentagens.

RESULTADOS

Parâmetros físico químicos

A temperatura da água tem os valores mínimos no Inverno e máximos na Primavera, em todas as estações, variando sazonalmente. Os mínimos e máximos encontram-se no local cais do Bico, $13,73 \pm 0,11$ e $27,5 \pm 0,05$ respectivamente (Tabela 2).

Em relação ao oxigénio dissolvido na água, verifica-se uma ligeira diferença entre o conjunto de valores Inverno e Primavera e Verão e Outono, tendo este os valores mais baixos em todos os locais. O valor mais baixo observado encontra-se no local cais do Bico, Outono com $4,88 \pm 0,16$, e o mais elevado encontra-se na Barra durante a Primavera, $11,73 \pm 0,45$.

Considerando a salinidade, a Vagueira regista o valor mais baixo, $5,63 \pm 0,11$, durante o Inverno, e o valor mais elevado é encontrado no local Porto de Aveiro, $35,83 \pm 0,06$, durante o Verão. Os valores são relativamente constantes em todos locais à excepção da Vagueira.

Relativamente à condutividade, a Vagueira é o local com o valor mais baixo no geral, com $8,88 \pm 0,10$ no Inverno, e a Barra é o local com o valor mais alto no geral com $54,86 \pm 0,21$ no Verão. O Inverno é a estação do ano com os valores mais baixos em todos os locais. Na Barra observa-se um maior equilíbrio entre valores durante todas as estações, e o Verão é a estação do ano onde ocorrem os valores de condutividade mais elevados.

O pH varia entre $7,61 \pm 0,006$ no Cais do Bico durante o Verão e $8,32 \pm 0,05$ na Barra também durante o Verão. Todos os valores são bastante idênticos em todas as estações e em todos os locais.

Verifica-se que a percentagem de matéria orgânica calculada para a fracção fina, $<63 \mu\text{m}$, é mais elevada do que a da fracção intermédia, $<1\text{mm}> 63\mu\text{m}$. Nesta fracção os valores variam entre $0,83 \pm 0,21$ e $6,44 \pm 0,18$, enquanto na fracção fina variam entre $4,88 \pm 1,35$ e $11,07 \pm 2,39$.

3.7. Nutrientes

As análises indicam que a amónia tem a média mais baixa no Porto de Aveiro durante a Primavera, e a média mais elevada na Barra durante o Verão (Tabela 4).

No local de amostragem Porto de Aveiro verifica-se que os valores do Inverno são muito inferiores às restantes estações do ano. Verão, Outono e Primavera aparentam ter valores idênticos. No Inverno, a média é 1050 ± 57.74 mg/L, valor mínimo é 1000 mg/L e o valor máximo é 1100 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2566.67 ± 230.94 , concentração mínima é 2300 mg/L e a máxima é 2700 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2990 mg/L e a máxima é de 3100 mg/L, a média é 3030 ± 60.83 . No Outono, a concentração mínima é de 2616 mg/L e a máxima é de 2778 mg/L, a média é de 2710.80 ± 84.45 mg/L. Efectuados os testes estatísticos, verifica-se que a estação do ano Inverno é estatisticamente diferente de todas as outras estações do ano, método de Holm-Sidak para $p < 0,001$.

Nas análises dos nitratos observa-se que os valores de Verão e Primavera são idênticos, este último ligeiramente superior. O Inverno tem um intervalo maior de valores, mas mais baixos, enquanto o Outono tem os valores mais baixo sendo também o que tem o intervalo menor entre valores. No Inverno, a média é 1.05 ± 0.17 mg/L, valor mínimo é 0.90 mg/L e o valor máximo é 1.20 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2.17 ± 0.12 , concentração mínima é 2.10 mg/L e a máxima é 2.30 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.90 mg/L e a máxima é de 2.10 mg/L, a média é 1.97 ± 0.12 . No Outono, a concentração mínima é de 0.294 mg/L e a máxima é de 0.308 mg/L, a média é de 0.301 ± 0.007 mg/L. Pelos teste estatístico, método de Holm-Sidak, verifica-se que todos os pares têm diferença estatística significativa à excepção do par Primavera e Verão ($p < 0,001$ para todas estas comparações).

Da análise efectuada para os nitritos, verifica-se que os valores são idênticos em todas as estações do ano. No Inverno, a média é 0.008 ± 0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.001 , concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007 mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010 ± 0.001 . No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de

0.008±0.000mg/L. O teste de comparação múltipla de variáveis indica que não há diferenças estatisticamente significativas para $p < 0,005$ (Figura 2).

Verifica-se que os valores de fosfatos, têm o seu máximo na Primavera e que descem gradualmente para o Verão e para o Outono. Inverno e Outono têm valores idênticos. No Inverno, a média é 0.008±0.002 mg/L, valor mínimo é 0.006 mg/L e o valor máximo é 0.010 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009±0.001, concentração mínima é 0.008 mg/L e a máxima é 0.010 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.007mg/L e a máxima é de 0.010 mg/L, a média é 0.010±0.001. No Outono, a concentração mínima é de 0.008 mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008±0.000mg/L. Os testes estatísticos indicam que os pares Primavera e Inverno, Primavera e Outono e Verão e Outono têm diferenças significativas entre si para $p < 0,05$ ($p < 0,001$, $p = 0,004$, $p = 0,009$ respectivamente).

Nesta análise de sulfatos verifica-se que o Inverno e a Primavera têm médias idênticas, apesar do intervalo de valores ser diferente. A estação do ano Verão tem os valores mais elevados. O outono os valores mais baixos. No Inverno, a média é 3200±100 mg/L, valor mínimo é 3100 mg/L e o valor máximo é 3300 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 3200±0.00. No Verão, a concentração mínima é 3490mg/L e a máxima é de 3600mg/L, a média é 3530±60.83. No Outono, a concentração mínima é de 2551mg/L e a máxima é de 2796mg/L, a média é de 2657.4±125.57mg/L. Efectuados os testes estatísticos, Comparação de multivariáveis Holm-Sidak, conclui-se que não existem diferenças significativas entre as estações do ano ($p > 0,05$).

Nos nitratos, verifica-se que os valores aumentam do Inverno para o Verão, diminuindo novamente no Outono para valores idênticos ao Inverno. No Inverno, a média é 0.567±0.057 mg/L, valor mínimo é 0,500 mg/L e o valor máximo é 0.600mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.900±0.100, a concentração mínima é de 0.80mg/L e a concentração máxima é de 1.00mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.700mg/L e a máxima é de 2.00mg/L, a média é 1.83±0.1527mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.343mg/L e a máxima é de 0.388mg/L, a média é de 0.365±0.022mg/L. Verifica-se que, estatisticamente, as estações do ano Primavera e Verão são estatisticamente diferentes das outras estações, com $p < 0,001$ para todos os pares comparados.

ANEXO II

Os valores dos nitritos aumentam progressivamente do Inverno para o Outono, onde a média deste é idêntica à do Verão, apesar do intervalo de valores. No Inverno, a média é 0.002 ± 0.00 mg/L, valor mínimo é 0.002mg/L e o valor máximo é 0.003mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.004 ± 0.001 , concentração mínima é 0.003mg/L e a máxima é 0.005mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.005mg/L e a máxima é de 0.008mg/L, a média é 0.006 ± 0.001 . No Outono, a concentração é de 0.006 ± 0.000 mg/L. Estatisticamente, apenas Verão e Inverno têm diferenças entre si, $p=0,034$.

As concentrações de fosfatos diminuem do Inverno para a Primavera e depois aumentam para o Verão e ainda mais para o Outono, sendo os valores deste último os mais elevados. No Inverno, a média é 0.036 ± 0.005 mg/L, valor mínimo é 0.003 mg/L e o valor máximo é 0.004 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.010 ± 0.01 , concentração mínima é 0.00mg/L e a máxima é 0.020mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.045mg/L e a máxima é de 0.060mg/L, a média é 0.051 ± 0.007 . No Outono, a concentração mínima é de 0.075mg/L e a máxima é de 0.08mg/L, a média é de 0.0767 ± 0.002 mg/L. Neste grupo de nutrientes não há diferenças estatísticas entre estações do ano.

Analisando estes dados, verifica-se que os valores de verão são os mais elevados e também o intervalo é o maior. Inverno, Primavera e Outono, têm valores mais aproximados e os intervalos de valores dos mesmos são muito inferiores ao do Inverno e com intervalos mais pequenos. No Inverno, a média é 800 ± 0.00 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 1066.6 ± 57.7 mg/L, concentração mínima é 1000mg/L e a máxima é 1100mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2300mg/L e a máxima é de 5700mg/L, a média é 4100 ± 1708.8 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 1932mg/L e a máxima é de 2018.4mg/L, a média é de 1973.4 ± 43.05 mg/L. Estatisticamente, as estações do Verão e do Outono são significativamente diferentes das outras estações do ano para $p < 0,005$ (Figura 4).

Nos nitratos observa-se que os valores da Primavera são os mais elevados e do Outono os mais baixos. Os valores aumentam do Inverno para a Primavera e diminuem daqui para o Verão e para o Outono. No Inverno, a média é 1.2 ± 0.11 mg/L, valor mínimo é 1.100mg/L e o valor máximo é 1.300mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 1.36 ± 0.152 mg/L, concentração mínima é 1.200mg/L e a máxima é 1.50mg/L. No Verão, a

ANEXO II

concentração mínima é 0.700mg/L e a máxima é de 1.100mg/L, a média é 0.833 ± 0.230 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.341mg/L e a máxima é de 0.353mg/L, a média é de 0.347 ± 0.006 mg/L. Aqui, Outono e Verão são estatisticamente diferentes das outras estações do ano comparando-as entre si, $p < 0,005$.

Os valores mais elevados encontram-se no Inverno e os mais baixos no Verão. Verifica-se que os dados diminuem do Inverno para o Verão e sobem ligeiramente no Outono. No Inverno, a média é 0.0208 ± 0.001 mg/L, valor mínimo é 0.027mg/L e o valor máximo é 0.029 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.020 ± 0.003 , concentração mínima é 0.01mg/L e a máxima é 0.024mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.004mg/L e a máxima é de 0.007mg/L, a média é 0.005 ± 0.001 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.008mg/L e a máxima é de 0.009 mg/L, a média é de 0.008 ± 0.000 mg/L. Todas as estações têm diferenças estatísticas significativas entre si, com $p < 0,001$.

Nesta análise de fosfatos observa-se que Outono e Inverno e Verão e Primavera têm valores semelhantes entre si. No Inverno, a média é 0.135 ± 0.005 mg/L, valor mínimo é 0.130mg/L e o valor máximo é 0.1400mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.500 ± 0.132 mg/L, concentração mínima é 0.400mg/L e a máxima é 0.650mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.440mg/L e a máxima é de 0.660mg/L, a média é 0.533 ± 0.11 . No Outono, a concentração mínima é de 0.157mg/L e a máxima é de 0.173mg/L, a média é de 0.164 ± 0.008 mg/L. De facto, estatisticamente, Outono e Inverno são significativamente diferentes da Primavera e do Verão, $p < 0,001$.

Neste local de amostragem verifica-se que os valores dos sulfatos são idênticos para a Primavera, Verão e Outono. A estação do ano Inverno apresenta valores muito inferiores aos das outras estações do ano. No Inverno, a média é 550 ± 173.2 mg/L, valor mínimo é 400mg/L e o valor máximo é 700mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 2100 ± 346.4 mg/L, concentração mínima é 2100mg/L e a máxima é 2700mg/L. No Verão, a concentração mínima é 2400mg/L e a máxima é de 2700mg/L, a média é 2566 ± 152.7 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 2249.4mg/L e a máxima é de 2455.8mg/L, a média é de 2342.4 ± 104.7 mg/L. Realmente, verifica-se que o Inverno tem valores significativamente diferentes das outras estações do ano, $p < 0,001$.

ANEXO II

Analisando os nitratos verificamos que os valores observados no Verão são os mais elevados e os mais destacados de todas as colheitas deste local. Outono é onde se observa os valores mais baixos. No Inverno, a média é 1.00 ± 0.081 mg/L, valor mínimo é 0.900 mg/L e o valor máximo é 1.10 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.766 ± 0.075 mg/L, concentração mínima é 0.700 mg/L e a máxima é 0.800 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 1.100 mg/L e a máxima é de 2.00 mg/L, a média é 1.63 ± 0.457 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.376 mg/L e a máxima é de 0.448 mg/L, a média é de 0.401 ± 0.040 mg/L. Com os testes estatísticos verifica-se que as estações do Verão e do Outono são significativamente diferentes das outras estações, $p < 0,05$.

Nos nitritos verifica-se que Outono e Verão têm valores muito idênticos, a Primavera tem os valores mais baixos e o Inverno ligeiramente superiores. No Inverno, a média é 0.0145 ± 0.001 mg/L, valor mínimo é 0.13 mg/L e o valor máximo é 0.016 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.009 ± 0.002 , concentração mínima é 0.007 mg/L e a máxima é 0.011 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.017 mg/L e a máxima é de 0.025 mg/L, a média é 0.020 ± 0.004 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.019 mg/L e a máxima é de 0.020 mg/L, a média é de 0.019 ± 0.0005 mg/L. Estatisticamente falando, a Primavera é significativamente diferente de todas as outras estações do ano ($p < 0,001$) e o Inverno é estatisticamente diferente do verão e do Outono ($p < 0,001$).

Considerando os fosfatos observa-se que os valores calculados no Verão são muito superiores aos das restantes estações do ano. No Inverno, a média é 0.025 ± 0.005 mg/L, valor mínimo é 0.02 mg/L e o valor máximo é 0.03 mg/L. Na Primavera, a média corresponde a 0.05 ± 0.017 mg/L, concentração mínima é 0.03 mg/L e a máxima é 0.06 mg/L. No Verão, a concentração mínima é 0.160 mg/L e a máxima é de 0.190 mg/L, a média é 0.177 ± 0.015 mg/L. No Outono, a concentração mínima é de 0.085 mg/L e a máxima é de 0.088 mg/L, a média é de 0.087 ± 0.001 mg/L. E isso também se verifica estatisticamente. O Verão tem valores que diferem estatisticamente de todas as outras estações do ano ($p < 0,001$ comparando com o Inverno, $p = 0,004$ comparando com a Primavera e $p = 0,005$ com o Outono).

Verificamos que para todos os grupos de comparações existem diferenças significativas ($p < 0,001$). Para perceber onde ocorrem estas diferenças efectuou-se um teste de comparação multivariáveis, método de Holm-Sidak. Constatou-se que para cada grupo de nutrientes há diferenças significativas entre locais considerando as estações do ano.

Considerando os sulfatos, verifica-se que o local da Barra é estatisticamente diferente de todos os outros dentro dos valores da estação do ano Inverno ($p < 0,001$). Na Primavera, a Vagueira é estatisticamente diferente de todos os outros locais ($p < 0,005$), e a Barra e o Cais do Bico entre si ($p = 0,004$). No Verão, a Vagueira é significativamente diferente do cais do Bico e do Porto de Aveiro ($p < 0,001$ e $p = 0,019$ respectivamente); também Cais do Bico e Barra são estatisticamente diferentes entre si ($p = 0,033$).

No caso dos nitratos, a Barra é estatisticamente diferente de todas as outras no Inverno ($p < 0,001$ para Vagueira e Porto de Aveiro, e $p = 0,002$ para cais do Bico). Na primavera, Porto de Aveiro e Vagueira são significativamente diferentes das outras duas ($p < 0,001$). No Verão, a Vagueira é estatisticamente diferente dos outros locais ($p < 0,001$) e o Porto de Aveiro é diferente do Cais do Bico ($p = 0,040$).

Nos nitritos todos os locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si no Inverno ($p < 0,005$). Barra e Vagueira são diferentes entre si e dos outros locais na Primavera ($p < 0,005$). No Verão e no Outono, Cais do Bico é diferente estatisticamente diferente dos outros locais de amostragem.

Olhando para os fosfatos, a Vagueira é diferente do Cais do Bico e da Barra estatisticamente ($p < 0,005$) no Inverno. Vagueira e Porto de Aveiro são estatisticamente diferentes dos outros locais na Primavera ($p < 0,001$). No Verão Vagueira e Barra são estatisticamente diferentes entre si e dos outros locais ($p < 0,001$).

Clorofila a

No local Barra observa-se que o valor mais baixo encontra-se no Inverno, com $1,08 \text{ mg/m}^3$, e o valor mais elevado encontra-se no Outono, com $55,56 \text{ mg/m}^3$. Verifica-se também que entre o inverno e a primavera há uma ligeira subida dos valores do primeiro para o segundo, observando-se uma grande diferença no verão e no outono, com valores muito superiores. No Inverno, a média é $1.84 \pm 0.700 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 1.08 mg/m^3 e

o valor máximo é 2.44mg/L. Na Primavera, a média corresponde a $4.20 \pm 3.35 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 1.24 mg/m^3 e a máxima é 7.53 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 20.06 mg/m^3 e a máxima é de 23.02 mg/m^3 , a média é $21.54 \pm 1.47 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 50.73 mg/m^3 e a máxima é de 55.56 mg/m^3 , a média é de $52.82 \pm 2.26 \text{ mg/m}^3$. Feito o teste de comparação multivariável, método Holm-Sidak, verifica-se que neste local de amostragem todas as estações têm diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). Verifica-se também que se considerarmos o intervalo de confiança de 99% ($p < 0,001$) entre estações de inverno e da primavera não há diferença significativa ($p = 0,045$).

No caso do Porto de Aveiro o valor mínimo calculado encontra-se no Outono, com 2.51 mg/m^3 , e o valor máximo no Verão, com 23.28 mg/m^3 . Pelo gráfico observa-se que no Verão os valores são bastante mais elevados do que nas restantes estações e o intervalo de valores é também superior. No Inverno, a média é $3.26 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 2.98 mg/m^3 e o valor máximo é 3.74 mg/L . Na Primavera, a média corresponde a $5.01 \pm 0.181 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 5.24 mg/m^3 e a máxima é 5.24 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 17.56 mg/m^3 e a máxima é de 23.28 mg/m^3 , a média é $20.35 \pm 3.11 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 2.51 mg/m^3 e a máxima é de 2.75 mg/m^3 , a média é de $2.62 \pm 0.11 \text{ mg/m}^3$. Na verdade, o teste de comparação de multivariáveis mostra que esta estação, Verão, é estatisticamente diferente das outras estações do ano ($p < 0,05$).

No Cais do Bico a clorofila tem o valor mais baixo no Inverno, 4.53 mg/m^3 , e mais elevado na Primavera com 24.27 mg/m^3 . Observa-se que, apesar de no Verão os valores se encontrarem num intervalo maior, esta estação e o Outono têm uma média idêntica, 11.02 mg/m^3 na primeira e 11.06 mg/m^3 na última. A Primavera destaca-se das outras estações por ter valores muito mais elevados. No Inverno, a média é $4.78 \pm 0.33 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 4.53 mg/m^3 e o valor máximo é 5.21 mg/m^3 . Na Primavera, a média corresponde a $24.03 \pm 0.22 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 23.82 mg/m^3 e a máxima é 24.27 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 8.91 mg/m^3 e a máxima é de 13.10 mg/m^3 , a média é $11.02 \pm 2.38 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 10.93 mg/m^3 e a máxima é de 11.41 mg/m^3 , a média é de $11.06 \pm 0. \text{ mg/m}^3$. Na análise estatística verificamos que a

Primavera tem diferenças significativas em relação às outras estações do ano ($p < 0,001$). Verifica-se também que o inverno é estatisticamente diferente do Outono e do Verão, $p < 0,001$ para ambos os casos.

Observando o caso da Vagueira verifica-se que o valor mínimo encontra-se no Outono, com 6.08 mg/m^3 , e o valor máximo encontra-se no Inverno, com 26.92 mg/m^3 . Denota-se os valores a decrescerem do Inverno para o Outono, havendo um espaço ligeiramente maior entre a Primavera e o Verão. No Inverno, a média é $25.41 \pm 1.75 \text{ mg/m}^3$, valor mínimo é 23.87 mg/m^3 e o valor máximo é 26.92 mg/m^3 . Na Primavera, a média corresponde a $21.18 \pm 1.40 \text{ mg/m}^3$, concentração mínima é 19.27 mg/m^3 e a máxima é 22.65 mg/m^3 . No Verão, a concentração mínima é 9.54 mg/m^3 e a máxima é de 11.66 mg/m^3 , a média é $10.54 \pm 1.14 \text{ mg/m}^3$. No Outono, a concentração mínima é de 6.08 mg/m^3 e a máxima é de 6.79 mg/m^3 , a média é de $6.43 \pm 0.30 \text{ mg/m}^3$. Apesar disto, através do teste estatístico, denota-se que todas as estações do ano são significativamente diferentes entre si ($p < 0,05$).

Efectuando o teste estatístico, a posteriori, sobre as interacções entre grupos e dentro dos grupos, método de Holm-Sidak, verificou-se que há interacção estatisticamente significativa. Todas as estações e locais são diferentes estatisticamente entre si para um valor $p < 0,05$, num aspecto geral.

Dentro das estações do ano, verifica-se que no Outono todos locais de amostragem são estatisticamente diferentes entre si. Os pares Barra e Vagueira, Cais do Bico e Barra e Porto de Aveiro e Vagueira têm diferenças significativas entre si ($p < 0,05$), nas outras estações do ano, Verão, Primavera e Inverno. Cais do Bico e Porto de Aveiro são significante mente diferentes tendo em conta as estações Verão e Primavera ($p < 0,05$). Finalmente, Cais do Bico e Vagueira são também diferentes ($p < 0,05$) no Inverno.

DISCUSSÃO

Os estuários são uma fonte muito rica de nutrientes, provenientes maioritariamente dos rios que desaguam nos mesmos. Podem trazer, além de nutrientes, outros poluentes tal como o mercúrio. O enriquecimento em nutrientes pode levar à eutrofização dos estuários

(Troussellier et al. 2004). Os ciclos naturais dos nutrientes em sistemas aquáticos envolvem a transferência de diferentes compostos químicos e iões em quantidades diferentes através dos componentes biológicos (Day 1989). A grande parte do nitrogénio presente na Terra, está na forma molecular (N_2), sendo a sua maior parte presente na atmosfera, e uma parte dissolvida nos oceanos. O ciclo do nitrogénio começa na biosfera, onde este se altera de várias formas e estados de oxidação, como ilustrado na Figura 2. No meio aquático, o nitrogénio pode ser encontrado sob a forma de nitrogénio molecular, (N_2) em equilíbrio entre a água e a atmosfera; nitrogénio orgânico dissolvido e em suspensão; nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e amoníaco (NH_3 e NH_4^+). O nitrogénio amoniacal ocorre naturalmente nas águas de superfície e residuais. O produto principal da excreção dos organismos aquáticos é a amónia, resultante do catabolismo das proteínas, produzida principalmente pela hidrólise da ureia. Em águas subterrâneas, a concentração é, geralmente, baixa, pois é adsorvida pelas partículas do solo e argilas. Altos valores do ião amónio são encontrados em meios anóxicos onde ocorre uma intensa mineralização anaeróbica da matéria orgânica (BAUMGARTEN, 2001).

Na maioria das águas continentais o fósforo é o principal factor limitante da produtividade destas. É também apontado como o principal responsável pela eutrofização. Isto deve-se ao facto de que este elemento participa em processos fundamentais no metabolismo dos seres vivos, tal como armazenar energia e na formação da membrana celular. O fosfato apresenta-se sob três formas (fosfato particulado, fosfato orgânico dissolvido; e fosfato inorgânico dissolvido) resultando os valores de fosfato total dissolvido e fosfato total. Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fosfato são importantes, no entanto, o fosfato inorgânico dissolvido (ou orto fosfato, ou fosfato reactivo, ou P-orto) é o mais importante por ser a principal forma de fósforo assimilada pelos vegetais aquáticos. Dessa maneira, a sua quantificação em pesquisas limnológicas torna-se indispensável. Na água, o P-orto pode estar sob diferentes espécies iónicas em função do pH do meio: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Como em águas continentais o pH mais frequente situa-se entre 5 e 8, as formas iónicas predominantes são $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (Esteves, 1998).

A salinidade da Ria é influenciada simultaneamente pelas águas do mar e dos rios, sendo muito variável e portanto difícil estabelecer a sua distribuição. Dependendo da situação de maré e da precipitação, o valor médio de salinidade na Ria é 32, sendo 0,5 nas

zonas mais afastadas da influência do mar (Pereira, 1996). Neste estudo os valores encontram-se dentro deste intervalo, sendo o valor mais baixo encontrado na Vagueira, com 5.63 ± 0.11 no Inverno, sendo os valores constantes entre todos locais. O pH não regista grandes alterações encontrando-se em todos os locais entre 7 e 8. A temperatura varia sazonalmente, entre 13°C no Inverno e 27°C na Primavera. Estes valores vão de encontro à classificação da Ria de Aveiro como estuário temperado ((Abreu et al. 1998).

Os nutrientes Amónia e Nitratos apresentam valores muito variados, apresentando os valores mais elevados durante a Primavera e o Verão. Estes valores não são os mesmos reportados por Lopes and Silva (2006), onde os valores mais elevados são encontrados entre o Inverno e a Primavera. O valor mais elevado encontrado por Lopes and Silva (2006) para os nitratos foi de 1.86 mg/L e neste estudo temos um valor máximo ligeiramente mais elevado, 2.2 mg/L. Também Trancoso et al. (2005) encontrou valores similares ao estudo de Lopes and Silva (2006). Considerando a Amónia, também os valores mais elevados reportados por Lopes and Silva (2006) e Trancoso et al. (2005) são inferiores aos encontrados neste estudo, cerca de 1.5 mg/L na Primavera contra 13 mg/L no Verão respectivamente. Tantos os nitritos como os fosfatos apresentam valores constantes ao longo das estações do ano, sendo que os fosfatos apresentam os seus valores mais elevados no Inverno e no Outono. Esta variação também não vai de encontro aos valores encontrados por Almeida et al. (2005), onde os valores mais elevados são encontrados durante a época mais seca. Isto pode acontecer devido a vários factores, mas sobretudo pelo facto de o ano da colheita ter tido um Inverno relativamente seco, e o ano no geral ter sido bastante seco. Não obstante, de acordo com Esteves (1998), onde classifica o estado trófico dos lagos de acordo com as concentrações dos nitratos, nitritos e amónia, a Ria de Aveiro tem valores destes nutrientes que a classificam como Mesotrófico a ir para Eutrófico.

Pela análise dos valores de clorofila *a* verifica-se que os valores no geral mais elevados se encontram no Verão. Nesta estação do ano verifica-se que os valores de clorofila na Barra e Porto de Aveiro são os mais elevados e na Primavera ocorre o contrário, tendo os valores mais baixos. No Outono, a Barra destaca-se por ter os valores mais elevados de entre todas as estações, 52 mg/m³. No Inverno o mesmo ocorre com a Vagueira, mas o valor é metade, cerca de 25 mg/m³. Os valores médios mais elevados encontram-se na Primavera e no Verão e os valores médios mais baixos encontram-se no Outono e Inverno. Isto vai de

encontro aos valores obtidos por Almeida et al. (2005), Lopes and Silva (2006), Lopes et al. (2007) e Pato et al. (2010). Apesar disto, os valores encontrados nos estudos anteriores são em muito inferiores aos encontrados neste estudo, 0,007 mg/L (Pato et al. 2010). São também inferiores aos encontrados por Kontas (2003) na baía de Izmar na Turquia. Estas concentrações elevadas de clorofila *a* podem ter que ver com as também elevadas concentrações de nutrientes, nomeadamente de N (amónia, nitratos e nitritos) e P (fósforo), visto que as concentrações mais elevadas destes se encontram nas mesmas estações do ano. O aumento da concentração de clorofilas e a quantidade de nutrientes estão intimamente ligados com o processo de eutrofização (Lopes et al. 2005; Lopes et al. 2006; Lopes et al. 2007; Lopes et al. 2008; Statham 2012)

A disponibilidade dos nutrientes em um sistema estuarino é função de processos físicos, químicos, biológicos e geológicos (McLusky, 1981. No que se refere aos parâmetros químicos de estuários estes dependem de alguns factores como a mistura da água doce com a água do mar, da temperatura e principalmente dos processos biológicos. Dentre os principais componentes químicos desses ecossistemas sobressaem-se os nutrientes dissolvidos (Nybakken, 1988). Entre os nutrientes dissolvidos sabe-se que as concentrações de nitrato, amónia, fosfato, e silicato, destacam-se como importantes factores que influenciam na produção primária. Entende-se como produtividade primária de um sistema, a taxa na qual a energia radiante é convertida em substâncias orgânicas através da actividade fotossintética como também a actividade quimiossintética de organismos produtores em ecossistemas aquáticos (ODUM, 1979). As principais fontes naturais de azoto são a chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone e a fixação de azoto molecular dentro do próprio ambiente aquático. É encontrado nos ambientes aquáticos na forma de nitrato, nitrito, amónia, azoto molecular, azoto orgânico dissolvido e azoto orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos). Os estudos da distribuição espacial e temporal das variáveis ambientais, clorofila *a* e nutrientes nos ecossistemas estuarino revestem-se de uma enorme importância ao enquadrarem aspectos biológicos, químicos e hidrodinâmica destes sistemas costeiros e para a compreensão dos processos que afectam a distribuição e os ciclos de partículas, poluentes, nutrientes e organismos nestes ecossistemas estuarinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, S. N., et al. (2000). "Accumulation of Mercury in Sea Bass from a Contaminated Lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Marine Pollution Bulletin **40**(4): 293-297.

Abreu, S. N., et al. (1998). "The use of a mathematical model to evaluate mercury accumulation in sediments and recovery time in a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Water Science and Technology **37**(6–7): 33-38.

Ahmad, I., et al. (2008). "DNA damage and lipid peroxidation vs. protection responses in the gill of *Dicentrarchus labrax* L. from a contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Science of The Total Environment **406**(1–2): 298-307.

Ahmad, I., et al. (2011). "Lipid peroxidation vs. antioxidant modulation in the bivalve *Scrobicularia plana* in response to environmental mercury—Organ specificities and age effect." Aquatic Toxicology **103**(3–4): 150-158.

Almeida, M. A., et al. (2005). "Relationship of bacterioplankton production with primary production and respiration in a shallow estuarine system (Ria de Aveiro, NW Portugal)." Microbiological Research **160**(3): 315-328.

Antunes, P. and O. Gil (2004). "PCB and DDT contamination in cultivated and wild sea bass from Ria de Aveiro, Portugal." Chemosphere **54**(10): 1503-1507.

Araújo, I. B., et al. (2008). "Model simulations of tidal changes in a coastal lagoon, the Ria de Aveiro (Portugal)." Continental Shelf Research **28**(8): 1010-1025.

Baumgarten, M. d. G. (2001). "NUTRIENTES NA COLUNA DA ÁGUA E NA ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS
DE UMA ENSEADA RASA ESTUARINA COM APORTES DE ORIGEM ANTRÓPICA (RS–BRASIL).".

Castro, H., et al. (2006). "Amphipod acute and chronic sediment toxicity assessment in estuarine environmental monitoring: An example from Ria de Aveiro, NW Portugal." Marine Pollution Bulletin **53**(1–4): 91-99.

Coelho, J. P., et al. (2005). "Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Estuarine, Coastal and Shelf Science **65**(3): 492-500.

Coelho, J. P., et al. (2009). "Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: Possible effects of eutrophication." Marine Pollution Bulletin **58**(3): 358-365.

Coelho, J. P., et al. (2007). "Mercury contamination in invertebrate biota in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Marine Pollution Bulletin **54**(4): 475-480.

Coelho, J. P., et al. (2006). "Pattern and annual rates of Scrobicularia plana mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal)." Estuarine, Coastal and Shelf Science **69**(3-4): 629-635.

Cunha, M. A., et al. (1999). "Compartments of oxygen consumption in a tidal mesotrophic estuary (Ria de Aveiro, Portugal)." Acta Oecologica **20**(4): 227-235.

Cunha, M. A., et al. (2003). "Ectoenzymatic activity and glucose heterotrophic metabolism in a shallow estuary (Ria de Aveiro, Portugal): influence of bed sediments and salt marshes." Acta Oecologica **24**, **Supplement 1**(0): S97-S107.

Cunha, M. A., et al. (2005a). "Activity and growth efficiency of heterotrophic bacteria in a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal)." Microbiological Research **160**(3): 279-290.

Cunha, M. R., et al. (2000). "Predicting amphipods' brood size variation in brackish environments: an empirical model for Corophium multisetosum Stock, 1952 (Corophiidae) in Ria de Aveiro (NW Portugal)." Journal of Experimental Marine Biology and Ecology **248**(2): 207-223.

Cunha, T., et al. (2005b). "Estimation of the Diopatra neapolitana annual harvest resulting from digging activity in Canal de Mira, Ria de Aveiro." Fisheries Research **76**(1): 56-66.

Day, J. H. (1981). Estuarine Ecology with particular reference to southern Africa. A.A. Balkema, Rotterdam.

Day, J. H. (1989). Estuarine Ecology.

Dias, J. M., et al. (1999). "Hydrological characterisation of Ria de Aveiro, Portugal, in early summer." Oceanologica Acta **22**(5): 473-485.

Dias, J. M. and J. F. Lopes (2006). "Implementation and assessment of hydrodynamic, salt and heat transport models: The case of Ria de Aveiro Lagoon (Portugal)." Environmental Modelling & Software **21**(1): 1-15.

Dias, J. M., et al. (2000). "Tidal propagation in Ria de Aveiro Lagoon, Portugal." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **25**(4): 369-374.

Eira, C., et al. (2009). "Trace element concentrations in *Proteocephalus macrocephalus* (Cestoda) and *Anguillicola crassus* (Nematoda) in comparison to their fish host, *Anguilla anguilla* in Ria de Aveiro, Portugal." Science of The Total Environment **407**(2): 991-998.

Elliott, M. and D. S. McLusky (2002). "The Need for Definitions in Understanding Estuaries." Estuarine, Coastal and Shelf Science **55**(6): 815-827.

Esteves, F. (1998). "Fundamentos de Limnologia."

Figueiredo da Silva, J., et al. (2009). "Nutrient retention in the sediments and the submerged aquatic vegetation of the coastal lagoon of the Ria de Aveiro, Portugal." Journal of Sea Research **62**(4): 276-285.

Fitzgerald, W. F. and G. A. Gill (1979). "Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis." Analytical Chemistry **51**(11): 1714-1720.

Génio, L., et al. (2008). "Effect of low salinity on the survival of recently hatched veliger of *Nassarius reticulatus* (L.) in estuarine habitats: A case study of Ria de Aveiro." Journal of Sea Research **59**(3): 133-143.

Guilherme, S., et al. (2008a). "Antioxidant and biotransformation responses in *Liza aurata* under environmental mercury exposure – Relationship with mercury accumulation and implications for public health." Marine Pollution Bulletin **56**(5): 845-859.

Guilherme, S., et al. (2008b). "Erythrocytic nuclear abnormalities in wild and caged fish (*Liza aurata*) along an environmental mercury contamination gradient." Ecotoxicology and Environmental Safety **70**(3): 411-421.

Hall, A., et al. (1987). "Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal." Science of The Total Environment **64**(1–2): 75-87.

Henriques, I. S., et al. (2004). "Molecular sequence analysis of prokaryotic diversity in the middle and outer sections of the Portuguese estuary Ria de Aveiro." FEMS Microbiology Ecology **49**(2): 269-279.

Henriques, I. S., et al. (2006). "Seasonal and spatial variability of free-living bacterial community composition along an estuarine gradient (Ria de Aveiro, Portugal)." Estuarine, Coastal and Shelf Science **68**(1–2): 139-148.

Leandro, S. M., et al. (2007). "Temporal changes of abundance, biomass and production of copepod community in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal)." Estuarine, Coastal and Shelf Science **74**(1–2): 215-222.

Lima, G. (2007). Caracterização sedimentológica e dos padrões de circulação e mistura do estuário do Rio Jacuipe- Litoral Norte do Estado da Bahia. Instituto de Geciências, Universidade Federal da Bahia. **Dissertação de Mestrado**.

Lopes, C. B., et al. (2007). "Nutrient dynamics and seasonal succession of phytoplankton assemblages in a Southern European Estuary: Ria de Aveiro, Portugal." Estuarine, Coastal and Shelf Science **71**(3–4): 480-490.

Lopes, C. B., et al. (2008). "Inputs of organic carbon from Ria de Aveiro coastal lagoon to the Atlantic Ocean." Estuarine, Coastal and Shelf Science **79**(4): 751-757.

Lopes, J. F., et al. (2010). "Modelling the ecological patterns of a temperate lagoon in a very wet spring season." Ecological Modelling **221**(19): 2302-2322.

Lopes, J. F. and J. M. Dias (2007). "Residual circulation and sediment distribution in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal." Journal of Marine Systems **68**(3–4): 507-528.

Lopes, J. F., et al. (2005). "The water quality of the Ria de Aveiro lagoon, Portugal: From the observations to the implementation of a numerical model." Marine Environmental Research **60**(5): 594-628.

Lopes, J. F., et al. (2001). "Influence of tides and river inputs on suspended sediment transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **26**(9): 729-734.

Lopes, J. F., et al. (2006). "Numerical modelling of cohesive sediments transport in the Ria de Aveiro lagoon, Portugal." Journal of Hydrology **319**(1–4): 176-198.

Lopes, J. F. and C. Silva (2006). "Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Ria de Aveiro lagoon." Ecological Modelling **197**(1–2): 67-88.

Maria, V. L., et al. (2009). "Wild juvenile *Dicentrarchus labrax* L. liver antioxidant and damage responses at Aveiro Lagoon, Portugal." Ecotoxicology and Environmental Safety **72**(7): 1861-1870.

Mason, R. P., et al. (1998). "Mercury in the North Atlantic." Marine Chemistry **61**(1–2): 37-53.

Mendes, S., et al. (2009). "Spatio-temporal structure of diatom assemblages in a temperate estuary. A STATICO analysis." Estuarine, Coastal and Shelf Science **84**(4): 637-644.

Mieiro, C. L., et al. (2011). "Mercury accumulation patterns and biochemical endpoints in wild fish (*Liza aurata*): A multi-organ approach." Ecotoxicology and Environmental Safety **74**(8): 2225-2232.

Miranda, B. M. C. B. K. L. B. (2002). Princípios de Oceanografia Física de Estuários. São Paulo.

Monterroso, P., et al. (2003). "Estimation of Cu, Cd and Hg transported by plankton from a contaminated area (Ria de Aveiro)." Acta Oecologica **24**, **Supplement 1**(0): S351-S357.

Monterroso, P., et al. (2007). "Metal-contaminated sediments in a semi-closed basin: Implications for recovery." Estuarine, Coastal and Shelf Science **71**(1–2): 148-158.

Morgado, F., et al. (2003). "Distribution and patterns of emergence of suprabenthic and pelagic crustaceans in a shallow temperate estuary (Ria de Aveiro, Portugal)." Acta Oecologica **24**, **Supplement 1**(0): S205-S217.

Mucha, A. P. and M. H. Costa (1999). "Macrozoobenthic community structure in two Portuguese estuaries: Relationship with organic enrichment and nutrient gradients." Acta Oecologica **20**(4): 363-376.

Nilin, J., et al. (2012). "Physiological responses of the European cockle *Cerastoderma edule* (Bivalvia: Cardidae) as indicators of coastal lagoon pollution." Science of The Total Environment **435–436**(0): 44-52.

Nunes, M., et al. (2008). "The macrobenthic community along a mercury contamination in a temperate estuarine system (Ria de Aveiro, Portugal)." Science of The Total Environment **405**(1–3): 186-194.

Officer, C. B. and D. R. Lynch (1981). "Dynamics of mixing in estuaries." Estuarine, Coastal and Shelf Science **12**(5): 525-533.

Oliveira, M., et al. (2010a). "Evaluation of oxidative DNA lesions in plasma and nuclear abnormalities in erythrocytes of wild fish (*Liza aurata*) as an integrated approach to genotoxicity assessment." Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **703**(2): 83-89.

Oliveira, M., et al. (2010b). "Seasonal *Liza aurata* tissue-specific DNA integrity in a multi-contaminated coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)." Marine Pollution Bulletin **60**(10): 1755-1761.

Oliveira, M., et al. (2009). "Contamination assessment of a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal) using defence and damage biochemical indicators in gill of *Liza aurata* – An integrated biomarker approach." Environmental Pollution **157**(3): 959-967.

Oliveira, M., et al. (2010c). "Golden grey mullet and sea bass oxidative DNA damage and clastogenic/aneugenic responses in a contaminated coastal lagoon." Ecotoxicology and Environmental Safety **73**(8): 1907-1913.

Pato, P., et al. (2008). "Mercury fluxes between an impacted coastal lagoon and the Atlantic Ocean." Estuarine, Coastal and Shelf Science **76**(4): 787-796.

Pato, P., et al. (2010). "Mercury partition in the interface between a contaminated lagoon and the ocean: The role of particulate load and composition." Marine Pollution Bulletin **60**(10): 1658-1666.

Pereira, M. E., et al. (1998a). "An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal)." Water Science and Technology **37**(6–7): 125-130.

Pereira, M. E., et al. (1998b). "Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's Lagoon, Portugal." Science of The Total Environment **213**(1–3): 157-163.

Perillo, G. M. E. (1995). Chapter 1 Geomorphology and Sedimentology of Estuaries: An Introduction. Developments in Sedimentology. G. M. E. Perillo, Elsevier. **Volume 53**: 1-16.

PRITCHARD, D. W. (1967). "Observations of Circulation in Coastal Plain Estuaries." Publication of the American Association for the Advancement of Science(83): 37.

Ré, P. M. A. B. (2000). Biologia Marinha.

Rodrigues, A. M., et al. (2011). "Benthic biodiversity patterns in Ria de Aveiro, Western Portugal: Environmental-biological relationships." Estuarine, Coastal and Shelf Science **95**(2–3): 338-348.

Rodrigues, M., et al. (2012). "Seasonal and diurnal water quality and ecological dynamics along a salinity gradient (Mira channel, Aveiro lagoon, Portugal)." Procedia Environmental Sciences **13**(0): 899-918.

Rodrigues, M., et al. (2009). "Three-dimensional modeling of the lower trophic levels in the Ria de Aveiro (Portugal)." Ecological Modelling **220**(9–10): 1274-1290.

Santos, A. M. T. d. and J. Coimbra (1995). "Growth and production of raft-cultured *Mytilus edulis* L., in Ria de Aveiro: gonad symbiotic infestation." Aquaculture **132**(3–4): 195-211.

Santos, M. A. and M. Pacheco (1995). "Mutagenicity of cyclophosphamide and kraft mill effluent and sediment on the eel *Anguilla anguilla* L." Science of The Total Environment **171**(1–3): 127-130.

Serôdio, J., et al. (2008). "Photosynthetic activity, photoprotection and photoinhibition in intertidal microphytobenthos as studied in situ using variable chlorophyll fluorescence." Continental Shelf Research **28**(10–11): 1363-1375.

Statham, P. J. (2012). "Nutrients in estuaries — An overview and the potential impacts of climate change." Science of The Total Environment **434**(0): 213-227.

Tavares, S., et al. (2011). "Lifespan mercury accumulation pattern in *Liza aurata*: Evidence from two southern European estuaries." Estuarine, Coastal and Shelf Science **94**(4): 315-321.

Trancoso, A. R., et al. (2005). "Modelling macroalgae using a 3D hydrodynamic-ecological model in a shallow, temperate estuary." Ecological Modelling **187**(2–3): 232-246.

Troussellier, M., et al. (2004). "Water quality and health status of the Senegal River estuary." Marine Pollution Bulletin **48**(9–10): 852-862.

Válega, M., et al. (2008). "Long-term effects of mercury in a salt marsh: Hysteresis in the distribution of vegetation following recovery from contamination." Chemosphere **71**(4): 765-772.

ANEXO II

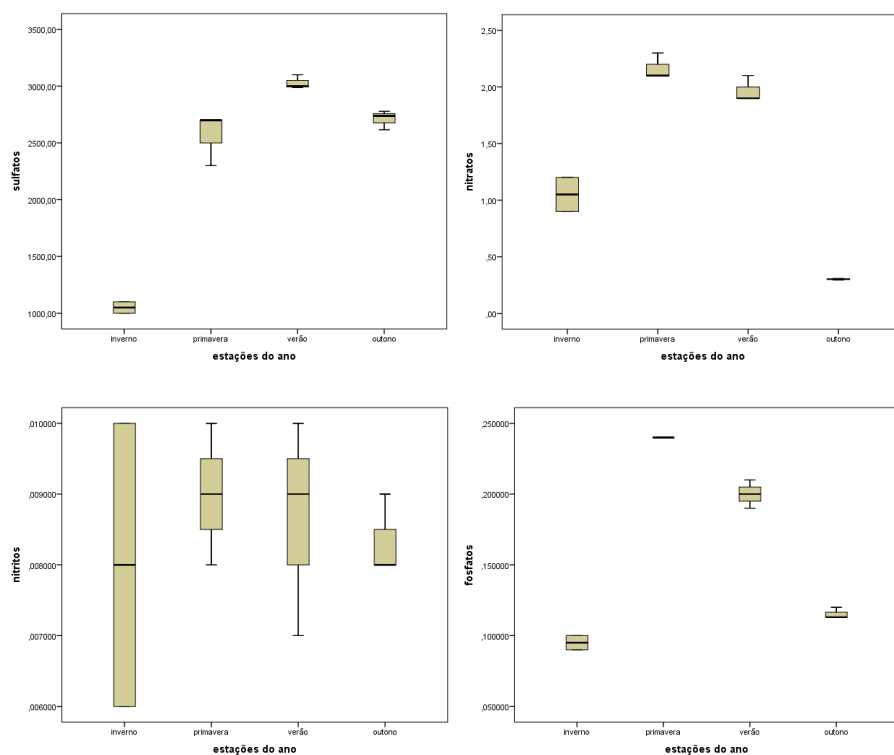


Figura 2- Análise dos nutrientes no local de amostragem Porto de Aveiro

ANEXO II

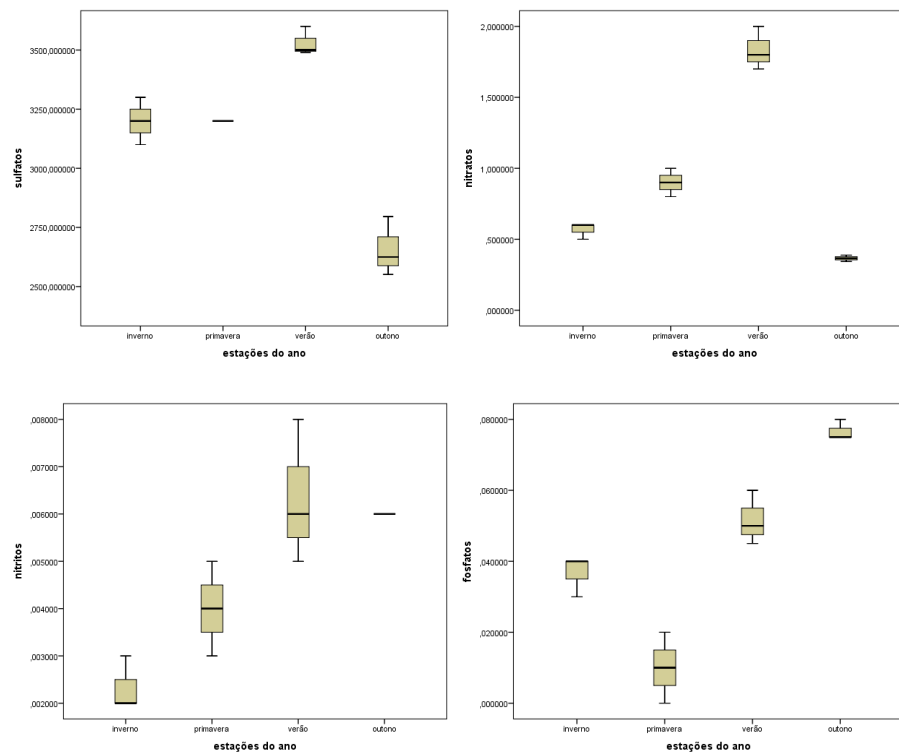


Figura 3- Análise dos nutrientes no local de amostragem Barra.

ANEXO II

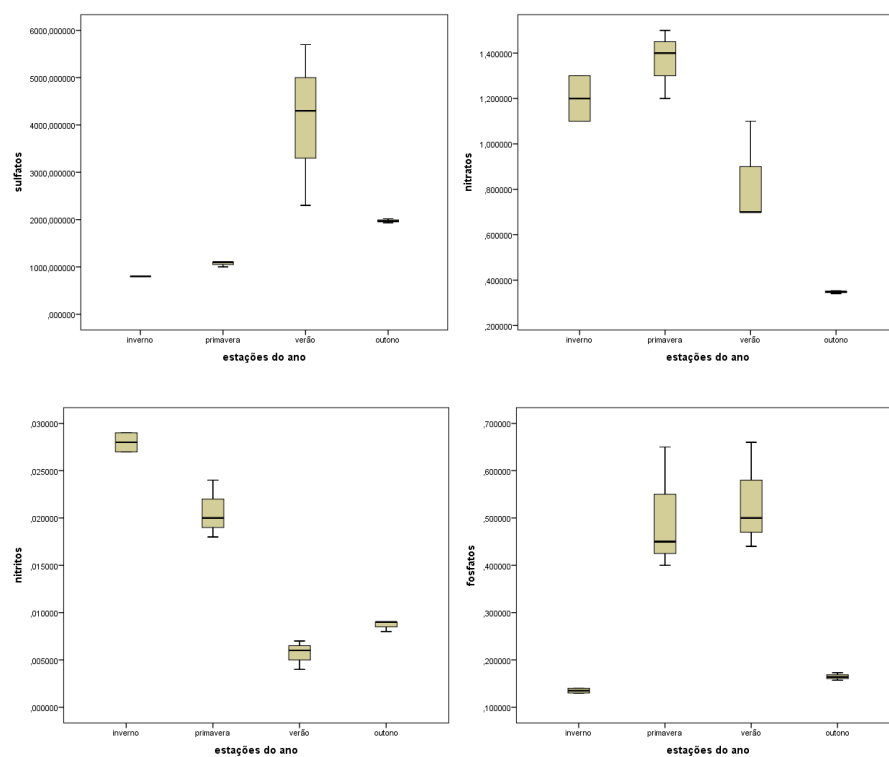


Figura 4- Análise dos nutrientes no local de amostragem Vagueira

ANEXO II

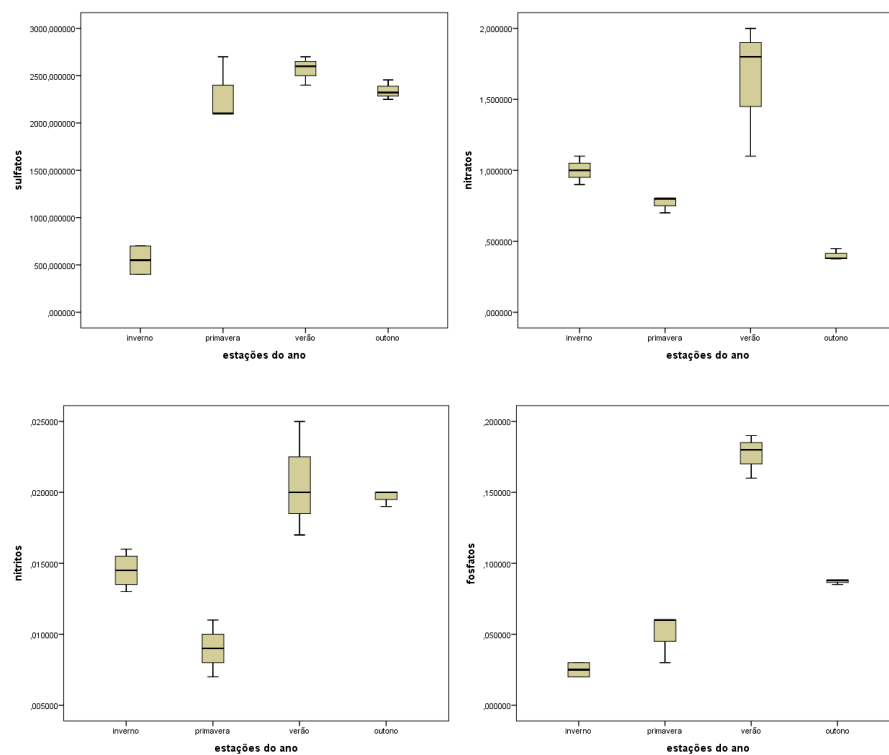


Figura 5- Análise dos nutrientes no local de amostragem Cais do Bico.

ANEXO II

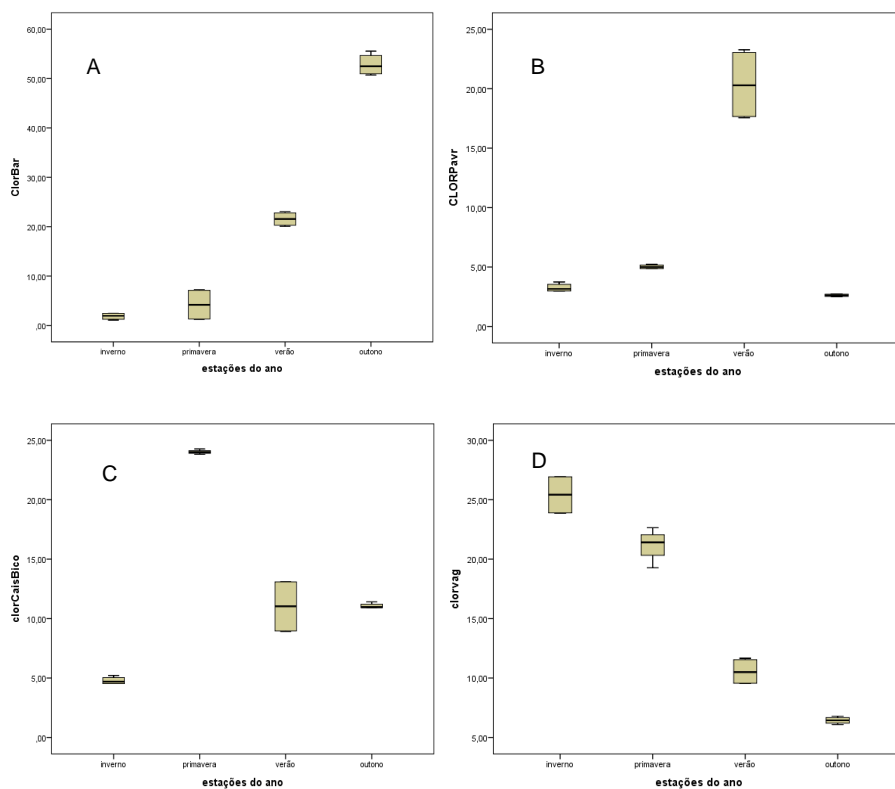


Figura 6- Concentração de clorofila *a*, mg/m³, na Barra (A), Porto de Aveiro (B), Cais do Bico (C) e Vagueira (D).

ANEXO II

Tabela 22- Parâmetros físico químicos dos locais de amostragem. Temperatura, Oxigénio, Salinidade, Condutividade e pH foram os parâmetros medidos. (média±desvio padrão, N=3)

Parâmetros físico químicos		Porto de Aveiro	Vagueira	Cais do Bico	Barra
Temperatura (°C)	Inverno	14,37±0,38	15,90±0,10	13,73±0,11	15,00±0,10
	Primavera	22,27±0,31	25,23±0,06	27,5±0,05	21,53±0,15
	Verão	19,10±0,10	20,50±0,00	21,46±0,21	18,3±0,61
	Outono	16,10±0,10	16,00±0,10	16,20±0,11	16,00±0,26
O2 (mg/L)	Inverno	9,07±0,06	9,70±0,30	10,26±0,60	11,46±0,15
	Primavera	8,93±0,15	9,60±0,17	8,87±0,15	11,73±0,45
	Verão	6,92±0,03	5,74±0,14	4,88±0,16	6,46±0,03
	Outono	4,57±0,04	4,40±0,02	3,71±0,08	3,92±0,005
Salinidade	Inverno	23,47±3,18	5,63±0,11	13,03±0,35	31,8±0,43
	Primavera	33,50±0,10	17,9±0,10	28,96±0,15	35,26±0,05
	Verão	35,83±0,06	31,7±0,10	26,66±0,11	35,73±0,05
	Outono	35,07±0,06	24,73±0,06	29,86±0,11	34,76±0,11
Condutividade (mS/cm)	Inverno	35,03±1,94	8,88±0,10	19,71±0,55	44,36±0,73
	Primavera	46,00±0,10	25,86±0,15	40,03±0,11	48,1±0,10
	Verão	54,70±0,10	48,56±0,66	41,60±0,46	54,86±0,21
	Outono	47,90±0,10	34,93±0,06	41,5±0,00	47,36±0,06
pH	Inverno	8,01±0,04	8,00±0,02	7,93±0,05	8,13±0,05
	Primavera	7,94±0,03	8,13±0,01	8,03±0,011	8,18±0,05
	Verão	8,29±0,02	8,08±0,06	7,61±0,006	8,32±0,05
	Outono	8,09±0,01	7,82±0,006	7,61±0,09	8,03±0,02

Tabela 23- Matéria orgânica nas duas fracções, entre 63µm e 1mm e menor que 63µm, em percentagem (%). (média±desvio padrão, N=3)

Matéria Orgânica		Porto de Aveiro	Vagueira	Cais do Bico	Barra
<1mm> 63µm	Inverno	1,33±0,16	2,15±0,30	0,83±0,21	1,69±0,17
	Primavera	2,73±,18	1,03±0,37	2,76±0,42	3,27±1,65
	Verão	4,83±0,35	1,27±0,13	6,44±0,18	2,14±0,16
	Outono	1,48±0,22	2,07±0,34	1,64±0,05	3,01±0,39
<63 µm	Inverno	4,88±1,35	9,11±0,26	6,14±0,58	5,39±0,73
	Primavera	7,07±1,05	6,65±0,01	9,12±0,78	7,79±0,65
	Verão	6,84±1,48	9,91±2,13	11,07±2,39	8,40±1,45
	Outono	5,07±1,26	12,45±0,39	8,33±1,78	8,09±1,13

Tabela 24- Concentração de amónia, mg/L, média±desvio padrão

	Porto de Aveiro	Barra	Vagueira	Cais do Bico
Inverno	0,24±0,00	0,68±0,01	0,31±0,00	0,21±0,00
Primavera	0,06±0,00	8,7±3,21	0,12±0,00	4±1,00
Verão	2,45±0,09	13±3,46	1,01±0,17	1,43±0,04
Outono	2,4±0,026	1,3±0,35	1,11±0,17	2,23±0,81

Tabela 25- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Porto de Aveiro

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	3953749,370	22,055	<0,001	***
estações do ano	3	8484649,530	47,329	<0,001	***
locais x estações do ano	9	1703256,427	9,501	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

Tabela 26- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Barra

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,610	24,732	<0,001	***
estações do ano	3	3,299	133,654	<0,001	***
locais x estações do ano	9	0,567	22,987	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

Tabela 27- Two way ANOVA, análise dos nutrientes, para o local Vagueira.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,000396	135,284	<0,001	***
estações do ano	3	0,0000271	9,263	<0,001	***
locais x estações	9	0,000148	50,593	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

Tabela 28- Two way ANOVA, análise de variância dos nutrientes, para o local Cais do Bico

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
locais	3	0,210	119,995	<0,001	***
estações do ano	3	0,0808	46,170	<0,001	***
locais x estações do ano	9	0,0330	18,870	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **P<0.01; P<0,001

Tabela 29- Two Way ANOVA para o parâmetro clorofila *a*.

Fontes de Variação	DF	MS	F	valor P	
Estações do ano	3	257,524	97,844	<0,001	***
Locais de amostragem	3	429,433	163,160	<0,001	***
estações x local	9	920,851	349,870	<0,001	***

Legenda- DF: grau de liberdade; MS: média; *:P <0.005; **:P<0.01; P<0,001